Série n°
N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Om Prakash MEHTA

1ere THÈSE : – *Étude du transport ionique dans des bromures alcalins fondus.*

2me THÈSE : – *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 30 Juin 1967 devant la Commission d'Examen.

MM. SOUCHAY : PRÉSIDENT

CHEMLA, MAZIERES } EXAMINATEURS

Série n°
N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Om Prakash MEHTA

1ere THÈSE : – *Étude du transport ionique dans des bromures alcalins fondus.*

2me THÈSE : – *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 30 Juin 1967 devant la Commission d'Examen.

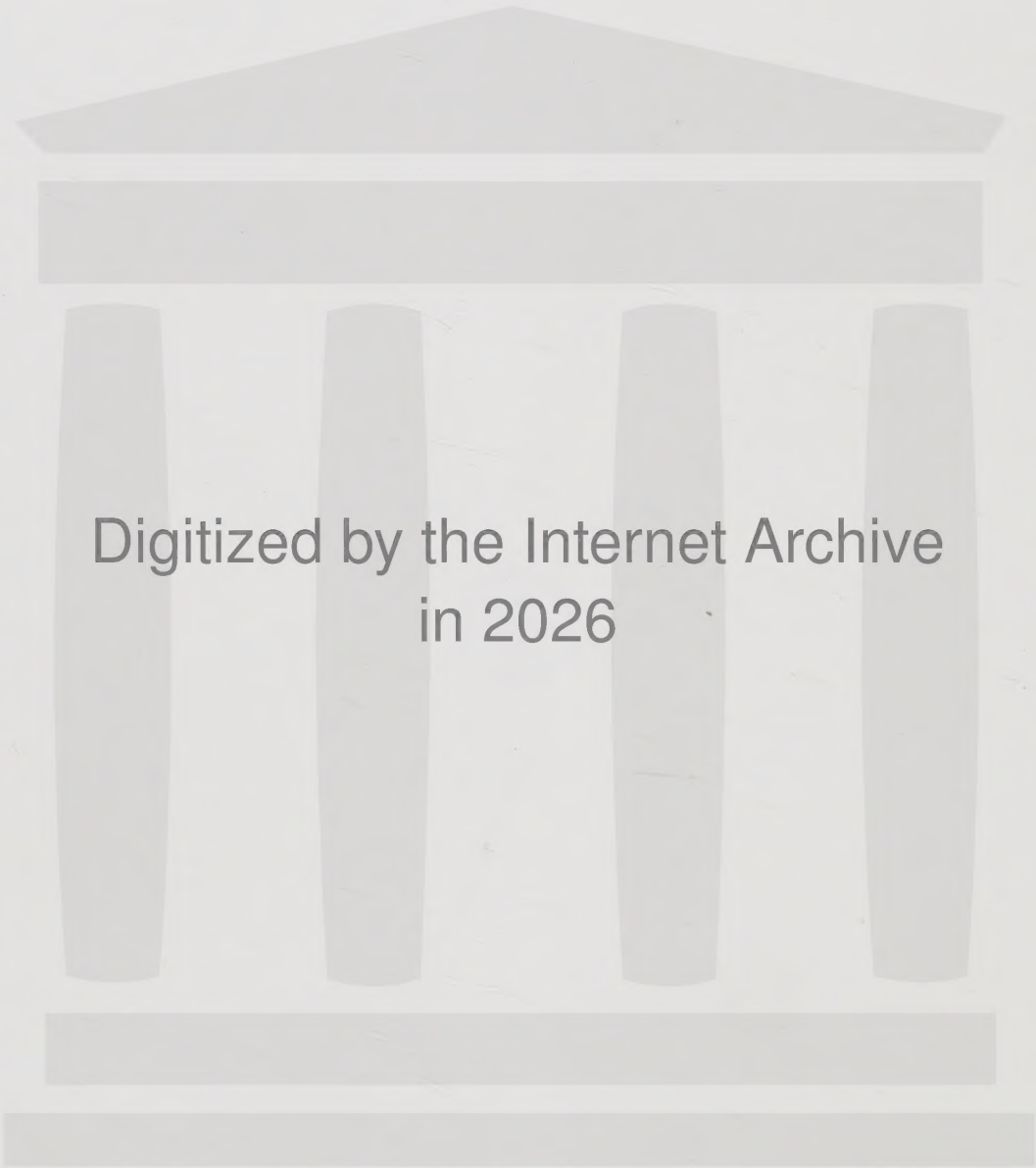
MM. SOUCHAY : PRÉSIDENT

CHEMLA, MAZIERES : EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MES MAITRES


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546604_0101

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Isotopique de la Faculté des Sciences d'Orsay, sous la direction de Monsieur le Professeur Chemla qui a eu la bienveillance de m'accueillir dans son Laboratoire et m'a suggéré le programme de recherches.

Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

J'adresse un hommage de reconnaissance et de respect à Monsieur le Professeur H.J. Arnikar, Chef du Département de Chimie de l'Université de Poona (Inde), qui m'a guidé dans mes premiers travaux et m'a encouragé à entreprendre ces recherches.

J'exprime mes remerciements tout particulièrement à Monsieur F. Lantelme, Chargé de Recherches dans ce Laboratoire qui a témoigné d'un vif intérêt pour mes travaux. Il m'a quotidiennement appuyé dans leur réalisation et m'a constamment prodigué ses conseils judicieux.

J'ai été souvent aidé par les discussions fructueuses de mes collègues de Laboratoire Monsieur et Madame Périé, ainsi que Monsieur Bénière.

De même, j'ai bénéficié de la collaboration bienveillante de tout le personnel du Laboratoire que je tiens à remercier.

Je dois remercier aussi le Ministère de l'Education Nationale du Gouvernement Français qui m'a accordé une bourse pendant deux ans, et le Comité des bourses Joliot-Curie du Commissariat à l'Energie Atomique qui a bien voulu m'attribuer une allocation pour mener à bien ce travail.

I N T R O D U C T I O N

Les électrolytes fondus sont utilisés depuis fort longtemps pour la production industrielle de nombreux métaux tels que l'aluminium, les métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que les terres rares. En outre, les recherches concernant l'application de l'électrolyse ignée à la production d'autres métaux et alliages exigés par le développement de l'électronique, l'astronautique et l'industrie atomique (germanium, titane, niobium, zirconium, uranium, etc.), ont fait l'objet de plusieurs centaines de publications (1) (2).

Si l'électrométallurgie constitue toujours un domaine important de l'utilisation des sels fondus, de nombreuses autres applications telles que les piles à combustibles (3), les accumulateurs (4), les convertisseurs d'énergie (5), ont également pris au cours de ces dernières années une grande extension. Parmi les applications les plus récentes citons le réacteur atomique à sels fondus qui fonctionne actuellement à OAK RIDGE. Dans ce générateur, UF_4 en solution dans un eutectique ternaire LiF, BeF_2, KF, constitue un combustible homogène présentant l'intérêt d'être un fluide échangeur de température et de permettre la régénération en continu du combustible nucléaire (6).

Ces nombreuses applications ont donné une grande impulsion aux recherches fondamentales concernant les propriétés et la structure des milieux fondus. Cette étude se révèle du point de vue théorique assez délicate. Il est en effet difficile de décrire, à partir des caractéristiques des particules constituantes, les propriétés physiques de l'état liquide où n'apparaissent ni la structure régulière des solides cristallins, ni la liberté totale des molécules des gaz parfaits (7). Toutefois, l'élaboration d'une théorie des liquides ioniques simples a progressé rapidement au cours de ces dernières années car les intéractions dans ces milieux, où n'intervient pas de solvant, sont essentiel le-

ment d'origine électrostatique.

Ces forces d'interaction sont suffisamment importantes pour donner naissance à des aggrégats ioniques dont l'existence a, par exemple, été invoquée (8) pour rendre compte avec succès des propriétés physico-chimiques des bains de nitrates alcalins. Cependant, dans ce dernier cas, la présence de l'anion complexe NO_3^- estompe la pureté des intéractions coulombiennes ; aussi avons nous été amenés à étudier des systèmes d'ions à symétrie sphérique tels que les bromures alcalins.

Les propriétés de transport sont particulièrement sensibles à l'influence des interactions anions-cations. C'est pourquoi nous nous proposons d'étudier l'évolution de ces propriétés en fonction de la composition du bain. Nous examinerons tout d'abord, par des mesures de conductibilité, la mobilité globale des ions sous l'action d'un champ électrique, puis nous chiffrerons la participation de chaque espèce ionique par des expériences de nombre de transport. Enfin nous déterminerons l'aptitude des ions au déplacement en l'absence de champ électrique par des mesures de coefficient d'autodiffusion.

I - CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DES ELECTROLYTES FONDUS. -

Les premières mesures de conductibilité électrique dans les sels fondus ont été entreprises (9) (10) vers la fin du siècle dernier sous l'impulsion des applications de ces milieux en électro-métallurgie. Signalons, en particulier, l'étude systématique des halogénures fondus effectuée en 1926 par Biltz et Klemm (11) qui dressèrent un tableau des conductibilités au point de fusion en fonction de la position de l'élément cationique dans la classification périodique ; si l'on prend la valeur de la conductibilité comme mesure du caractère ionique, les chlorures fondus des groupes I et II seraient fortement ioniques, alors que, du fait de leur très faible conductibilité, les groupes V et VI seraient uniquement covalents ; ce classement permet d'établir une relation entre l'électronégativité des éléments et la conductibilité de leurs halogénures (12).

Enfin, au cours de ces dernières années, les chercheurs ont porté leur attention sur l'évolution de la conductibilité électrique des mélanges de sels fondus (13) (14) (15) (16). Ces travaux montrent l'existence d'écarts importants à l'idéalité dus aux interactions fortes existant entre particules.

Mesure de la conductibilité électrique

Si R est la résistance de l'électrolyte placé dans un tube de section S et de longueur L, la conductibilité σ est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S} \qquad [1]$$

Comme la détermination précise de la géométrie de la cellule

est difficile, la méthode habituellement employée consiste à mesurer préalablement la résistance R d'un électrolyte de conductivité connue σ_1 ; ceci permet de connaître la constante C de la cellule :

$$C = \frac{L}{S} = \sigma_1 \cdot R_1 \qquad [2]$$

D'où

$$\sigma = \sigma_1 \cdot \frac{R_1}{R} = \frac{C}{R} \qquad [3]$$

Cette formule montre que la détermination de la conductibilité se ramène à une mesure de résistance.

Deux montages ont été utilisés pour mesurer la résistance R, soit la détermination directe dans un pont Wheatstone, soit la méthode potentiométrique. Dans le premier cas la cellule est placée dans un des bras du pont (Fig. 1) ; dans l'autre cas on détermine la résistance par la chute de potentiel entre des électrodes sondes placées dans la cellule ; le schéma de montage utilisé dans ce cas est représenté sur la figure 2. Si V et V_o sont les différences de potentiel existant entre les électrodes c et d aux bornes de la résistance étalon R_o , on a :

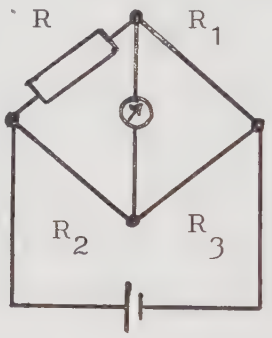


Fig. 1

$V = iR \quad , \quad V_o = iR_o$

i étant l'intensité du courant traversant le circuit.

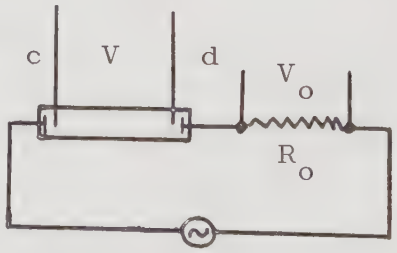


Fig. 2

D'où $$R = \frac{V}{V_o} \cdot R_o \qquad [4]$$

Appareillage électronique

A part quelques expériences effectuées par la méthode potientiométrique en courant continu, toutes les autres mesures ont été faites en courant alternatif, les fréquences utilisées variant entre 20 et 20.000 Hz ; de nombreux générateurs à fréquence variable sont actuellement disponibles dans le commerce. D'ailleurs, de nombreux auteurs ont adopté la fréquence de 1000 Hz qui semble bien convenir à ces mesures, cette fréquence étant suffisante pour éliminer les effets de polarisation.

Dans le cas du montage de Weatstone, différents types de détecteurs ont été employés tels que des oscilloscopes (17) ou des circuits oscillants accordés.

Lorsqu'on utilise le montage potentiométrique, les différences de potentiel sont amplifiées et détectées par un voltmètre de précision ou par un oscillographe cathodique qui permet de lire directement le rapport V/V_o (18). Un blindage extrêmement soigneux de toutes les connections et de la cellule elle-même est nécessaire, car la sensibilité de l'oscillographe est telle que le moindre champ magnétique induit une f.é.m qui fausserait les mesures.

Cellule de conductivité

Comme la conductibilité des sels fondus est généralement beaucoup plus élevée que celle des solutions aqueuses d'électrolytes, sa mesure nécessite l'emploi de cellules de conductivité à constante élevée. Elles sont souvent constituées de deux tubes de 15 à 20 mm de diamètre reliés par un tube capillaire en forme de U de 1 à 2 mm de diamètre intérieur et 9 à 10 cm de longueur. D'une manière générale le matériel utilisé pour une cellule de

conductivité doit être d'une part inerte chimiquement vis à vis du sel fondu et être d'autre part un bon isolant électrique à haute température. La silice convient dans de nombreux cas ; il est cependant nécessaire d'opérer sous atmosphère inerte (azote ou argon) rigoureusement exempte d'humidité ou d'oxygène (19). Il faut noter que la silice ne peut être employée pour certains sels tels que les fluorures alcalins fondus ; dans ce dernier cas on peut employer par exemple des cellules en nitrure de bore (20).

Contrôle précis de la température

La mesure de la température s'effectue à l'aide de thermocouples ou de résistances de platine préalablement étalonnés. Mais il importe principalement de s'assurer de l'uniformité de la température dans la cellule, dans ce but on emploie un four à grande inertie thermique, soit en introduisant la cellule dans un tube en acier épais, soit en employant des bains de métaux tel que l'étain (21). A l'aide de ces dispositifs il est possible de définir la température de la cellule à 0,2°C près.

Pureté de l'électrolyte

La pureté de l'électrolyte fondu joue un rôle important dans les mesures de conductibilité. Par exemple Duke et Bissell (22) ont montré que l'addition de petites quantités d'eau dans du chlorure de lithium sec abaissait la conductibilité spécifique ; de plus, dans ce cas, l'halogénure alcalin se transforme en hydroxyde qui attaque rapidement la cellule ; ces auteurs indiquent que pour une période de 2 heures, l'addition de 5×10^{-2} moles d'eau à 30 g de LiCl modifie la constante de la cellule de 2,7 % et abaisse la conductibilité spécifique d'environ 3,3 %. L'importance de l'utilisation d'électrolytes anhydres purs a d'ailleurs été soulignée depuis longtemps et de nombreuses méthodes ont été décrites pour préparer des sels anhydres : soit par barbotage d'un gaz inerte desséché (23), soit par synthèse directe de l'électrolyte à partir de ses éléments (24). Dans tous les cas le trans-

fert de l'électrolyte fondu dans la cellule doit être effectué à l'abri de l'air.

Mesures de conductibilité en courant continu

Très peu de travaux ont utilisé la méthode de la conductibilité des sels fondus en courant continu (10) (22). Il est nécessaire dans ce cas d'employer des électrodes réversibles. Par exemple, Duke et coll. (22), en utilisant des sondes réversibles Ag/AgCl, ont étudié la conductibilité du système LiCl-KCl fondu. Le principal avantage de cette méthode est de permettre la mesure de faibles résistances et d'éviter ainsi l'emploi des cellules à tubes capillaires ; les erreurs dues à la corrosion des parois par le sel fondu se trouvent ainsi fortement diminuées. C'est à l'aide de ce dispositif que Duke a étudié l'influence de traces d'eau. Cette méthode donne des résultats en bon accord avec les mesures effectuées en courant alternatif.

Résultats obtenus par différents auteurs

La précision indiquée en général pour les mesures de conductibilité est de l'ordre de 0,5 %. Cependant, il faut signaler qu'il existe souvent une dispersion bien plus grande entre les résultats de différents auteurs ; par exemple, les valeurs obtenues par Duke et Bissell (22) pour la conductivité spécifique de LiCl, en fonction de la température, diffèrent de 3 % de celles d'autres publications (25) (26). De même il existe une différence de 1 à 2 % entre les valeurs indiquées par De Nooyer (27) et celles obtenues par Bizouard (18) pour $LiNO_3$, $NaNO_3$, KNO_3 et $AgNO_3$ purs fondus.

La dispersion est particulièrement marquée dans le cas de de l'iodure de lithium où Karl et Klemm (28), par l'emploi d'une atmosphère soigneusement contrôlée, obtiennent des valeurs supérieures de 10 % à celles de Yaffe et Van Artsdalen (29). La principale source d'erreur est la décomposition des sels ainsi

que la corrosion de la cellule.

Conductivité molaire ; Ecarts par rapport à l'additivité

A partir des conductibilités spécifiques les électrochimistes calculent la conductibilité molaire dans le but de préciser la participation de chaque espèce ionique au transport du courant. Ainsi pour un électrolyte de volume molaire V :

$$\Lambda = \sigma V \qquad [5]$$

Pour un mélange idéal de sels la conductibilité électrique devrait être égale, à une température donnée, à la somme des contributions des constituants du mélange : c'est à dire :

$$\Lambda_{idéal} = x\,\Lambda_1 + (1-x)\,\Lambda_2 \qquad [6]$$

où x représente la fraction molaire de 1 dans le mélange 1 et 2, Λ_1 et Λ_2 sont les conductivités molaires respectives des sels purs. Cette équation, qui est valable en toute rigueur dans les solutions aqueuses à dilution infinie, n'est pratiquement jamais vérifiée dans les sels fondus. Les écarts observés, le plus souvent négatifs, sont en général de quelques pour-cent dans des systèmes simples tels que $LiNO_3$-$NaNO_3$, $NaNO_3$-$AgNO_3$ (18) et peuvent atteindre 40 % dans des mélanges tels que $AgNO_3$-AgCl, (Li-K,Rb,Cs)NO_3 (18).

On peut également noter que dans les mélanges qui ont un anion commun, les écarts augmentent avec la différence des rayons des deux cations. D'autre part, comme pour toute grandeur d'excès, l'écart à l'additivité présente un maximum situé en général au voisinage de la composition équimoléculaire. Cependant, dans le cas des conductibilités d'excès $\Delta\Lambda = \Lambda_{id.} - \Lambda_{obs.}$, la courbe présente une légère dissymétrie, le maximun étant plus rapproché du sel comportant le plus petit cation (27).

Certains auteurs (18) ont tenté de trouver des explications basées sur les relations entre les isothermes de conductivité et les diagrammes de fusion correspondants. Or, il importe de remarquer ici que les écarts à l'additivité des conductibilités électriques sont dans tous les cas en sens inverse de ceux prévus par l'application d'un théorème d'état correspondant ; car plus le sel est éloigné de son point de fusion, plus sa fluidité doit être importante. C'est d'ailleurs bien ce que l'on observe expérimentalement (30), les courbes de viscosité présentant toujours, dans le cas des mélanges de sels alcalins, une déviation négative maximum au voisinage du minimum du point de fusion. Ainsi dans l'hypothèse de la validité de la règle de Walden (mobilité inversement proportionnelle à la viscosité) on devrait s'attendre à observer des variations parallèles de la conductibilité et de la fluidité en fonction de la composition. Or, toutes les expériences effectuées jusqu'à présent sur un grand nombre de systèmes indiquent au contraire que les valeurs d'excès pour ces deux grandeurs sont de signe opposé, ce résultat étant bien illustré par les courbes de la figure 3, où nous avons porté sur un même diagramme la fluidité et la conductibilité du système $LiNO_3$-KNO_3.

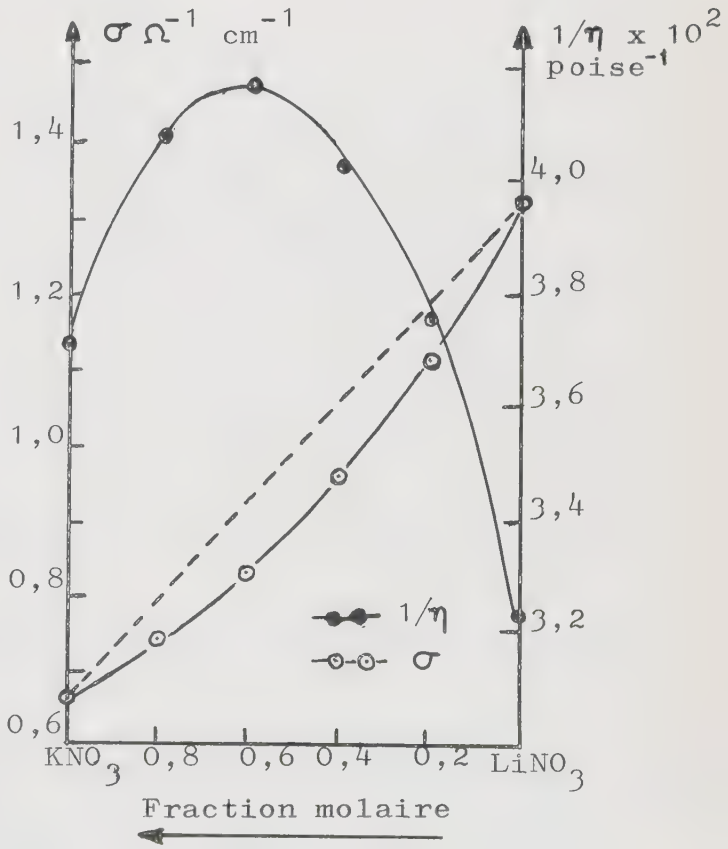


Fig. 3

Cette anomalie doit être attribuée au rôle fondamental des interactions électrostatiques entre ions qui perturbent profondément les prévisions effectuées à partir d'un simple modèle de Stokes.

Ceci nous conduit à approfondir nos études des milieux fondus en essayant de préciser la participation de chacun des ions constituant ce milieu.

II - NOMBRE DE TRANSPORT ET MOBILITES IONIQUES. -

La détermination de la mobilité électrique des ions constituant les bains salins peut s'effectuer commodément à partir des mesures de nombres de transport qui permettent de connaître la participation de chaque ion au transport du courant électrique. Nous allons tout d'abord indiquer les relations existant dans les mélanges de sels entre les nombres de transport et les conductibilités ioniques, puis nous décrirons les méthodes de mesures habituellement employées.

Si v_i est la vitesse de déplacement d'un ion i dans un champ E, la mobilité électrique u_i est par définition :

$$u_i = \frac{v_i}{E} \qquad [7]$$

Considérons un mélange de x_B moles de sel AB et x_C moles de sel AC (avec $x_B + x_C = 1$) soumis à un champ électrique E; les charges électriques transportées par unité de temps à travers une surface S perpendiculaire au champ sont respectivement :

$$q_A = \frac{S}{V_m} \cdot EF\ u_A$$
$$q_B = \frac{S}{V_m} \cdot EF\ x_B\ u_B \qquad [8]$$
$$q_C = \frac{S}{V_m} \cdot EF\ x_C\ u_C$$

F est la constante de Faraday et V_m le volume molaire du mélange. La charge totale Q transportée est, dans ces conditions :

$$Q = \frac{S}{V_m}\ E.F.(u_A + x_B u_B + x_C\ u_C) \qquad [9]$$

D'autre part la loi d'Ohm peut s'écrire en considérant la conductibilité molaire du sel :

$$Q = \frac{S}{V_m} \cdot E. \Lambda \qquad [10]$$

En identifiant les deux équations [9] et [10]

$$\Lambda = F. (u_A + x_B u_B + x_C\ u_C) \qquad [11]$$

Par définition le nombre de transport d'un ion A est :

$$t_A = \frac{q_A}{Q} \qquad [12]$$

Soit en considérant les équations [8] et [9]

$$t_A = \frac{u_A}{u_A + x_B\ u_B + x_C\ u_C} \qquad [13]$$

D'où l'on déduit les expressions des mobilités à partir des nombres de transport t et de la conductibilité Λ:

$$u_A = t_A \cdot \frac{\Lambda}{F}$$
$$u_B = \frac{t_B}{x_B} \cdot \frac{\Lambda}{F} \qquad [14]$$
$$u_C = \frac{t_C}{x_C} \cdot \frac{\Lambda}{F}$$

La détermination expérimentale des nombres de transport dans les sels fondus est relativement récente ; c'est en effet en 1954 que Duke et Laity (31) indiquèrent une méthode de mesure à partir du principe de Hittorf. Certains auteurs ont critiqué la notion même de nombre de transport en milieu fondu; la présence d'un solvant pouvant servir de milieu de référence leur paraît indispensable à la définition des mobilités ioniques. Mais, à présent, l'ensemble cohérent des mesures effectuées dans les électrolytes fondus démontre la validité des déterminations basées sur la mesure des déplacements des ions par rapport aux parois du système ; les phénomènes perturbateurs tels que l'électro-osmose ont donc une influence négligeable par suite de la grande conductibilité de ces milieux.

Les méthodes expérimentales suivantes ont été utilisées jusqu'à présent pour mesurer les nombres de transport :

- Expériences du type de Hittorf
- Electrophorèse sur support poreux.

Expériences du type de Hittorf

La technique expérimentale de ces mesures, dont le principe fut suggéré tout d'abord par Karpachev et Pal'Guev (32), a été développée par Duke et Laity (31) pour la détermination des nombres de transport de $PbCl_2$ fondu.

L'électrolyse est faite dans une cellule dont les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un diaphragme poreux très fin (Fig. 4). Après l'électrolyse les deux compartiments sont analysés par l'une des méthodes suivantes pour déterminer le nombre d'atomes-grammes transportés par une quantité connue de courant.

- Variation de volume.
- Variation de poids.

- Variation de concentration dans le cas des mélanges.
- Variation de radioactivité dans le cas de l'utilisation des traceurs.

La principale difficulté de ces expériences est due aux variations de niveau du sel dans les compartiments par suite de l'électrolyse ; la différence de pression qui en résulte de chaque côté du diaphragme risque de provoquer des écoulements de sel. Différentes techniques ont été proposées pour remédier à cet inconvénient.

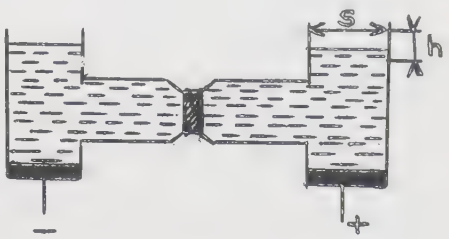


Fig. 4

Duke et Laity (31) ont imaginé une cellule (Fig. 5) dans laquelle une bulle d'air est emprisonnée dans un capillaire reliant les deux compartiments. La variation de volume indiquée par le mouvement de la bulle peut être compensée par introduction de sel dans le compartiment approprié.

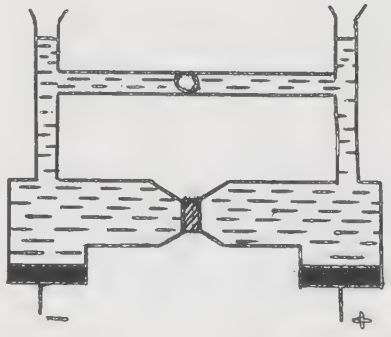


Fig. 5

Bloom et coll. (33) utilisent un appareil avec des capillaires horizontaux qui permettent d'éliminer la variation de pression des deux côtés du diaphragme (Fig. 6). On peut employer aussi des compartiments dont la surface s est très grande par rapport à la hauteur h ; la différence entre les

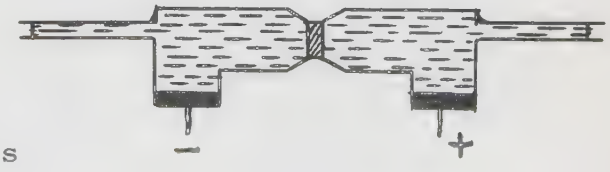


Fig. 6

niveaux de sel, et par suite la différence de pression, reste faible pendant l'expérience (Fig. 4).

Fischer et Klemm (34) ont mesuré les variations de volume du sel en fonction du temps dans les deux compartiments de la cellule (Fig. 7) et ils ont calculé la valeur de $(\frac{dh}{dt})_{t=o}$ de la courbe h=f(t) donnant le nombre de transport à l'instant t=o où l'écoulement hydrostatique est nul. Avec le même dispositif on peut également mesurer h à l'état stationnaire ; dans ce cas le flux de matière transporté par le courant est exactement équilibré par l'écoulement hydrostatique, qu'un étalonnage préalable permet de connaître avec précision.

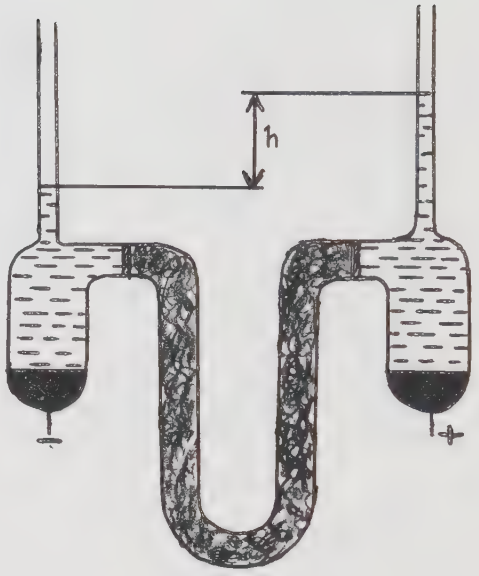


Fig. 7

Mesure par électrophorèse

Cette méthode a été mise au point par Chemla et coll. (35) (36) (37). Une tache de sel radioactif est déposée sur une bande de papier d'amiante imprégnée de sel fondu et placée dans un four électrique. Les deux extrémités de cette bande sont plongées dans des godets remplis de sel entre lesquels on établit une différence de potentiel. Les déplacements du centre de gravité de la tache en fonction du temps et du champ électrique permettent de connaître la mobilité électrique des ions en tenant compte d'un coefficient d'effet labyrinthe dû au parcours sinueux des ions. D'autres auteurs ont repris ce principe en utilisant des bandes de papier de fibres de verre (38) (39) ou des supports

poreux d'alumine frittée (40).

Mobilités ioniques

Ces différentes méthodes de mesure ont été utilisées dans la plupart des cas pour étudier les nombres de transport dans les sels purs. Elles permettent ainsi d'obtenir la mobilité des différents ions dans les sels correspondants, par exemple la mobilité de Na^+ dans $NaNO_3$, de K^+ dans KNO_3. Cependant cette manière d'aborder l'étude des propriétés de transport ne nous parait pas très rigoureuse. Il est en effet nécessaire pour obtenir des résultats valables de comparer les mobilités des ions dans un même milieu.

Ce point de vue s'est révélé particulièrement fructueux lors des essais de séparation des isotopes par électromigration à contre-courant. C'est en effet au cours d'expériences effectuées dans des systèmes LiBr-KBr que Périé et Chemla (41) mirent en évidence l'existence d'une composition critique pour laquelle les mobilités de Li^+ et de K^+ sont strictement identiques. Cet effet remarquable n'est d'ailleurs pas particulier aux bromures mais paraît très fréquent en milieu fondu puisque son existence a été retrouvée dans de nombreux autres systèmes de sels alcalins. Ces résultats ont amené différents chercheurs à étudier les variations des mobilités ioniques en fonction de la composition (42) (43) (44).

Une étude très complète des mélanges de nitrates alcalins a été effectuée par Lantelme (45) qui montre l'inversion des mobilités en fonction de la composition : par exemple, si l'on considère le mélange $LiNO_3$-KNO_3, l'ion lithium migre bien plus rapidement que l'ion potassium dans les milieux riches en $LiNO_3$. Au contraire dans le nitrate de potassium c'est l'ion lithium qui est plus lent (Fig. 8). Cette évolution inattendue des mobilités cationiques est attribuée à la compétition existant entre les différents cations pour l'association avec les anions

dans le bain fondu. L'existence de telles interactions est d'ailleurs mise en évidence d'une manière particulièrement nette par l'étude du mouvement des ions, soit sous l'action d'un champ de force, soit sous l'action de l'agitation thermique. En effet, ces deux types de mouvement sont du point de vue théorique liés par une relation très simple. Les écarts à cette relation apparaissent comme un moyen très sensible de mise en évidence des déplacements de groupes d'ions.

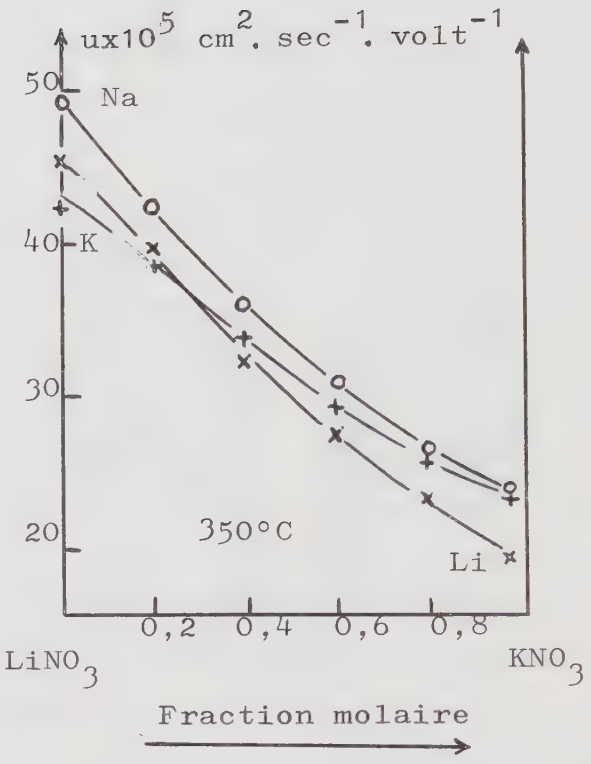


Fig. 8

Relation de Nernst-Einstein

Dans le cas d'un milieu de composition non uniforme des déplacements d'atomes prennent naissance et tendent à homogénéiser la concentration. La quantité de matière qui traverse l'unité de surface par unité de temps est, d'après la première loi de Fick, proportionnelle au gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$:

$$q = - D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad [15]$$

où D est appelé coefficient de diffusion.

L'existence d'un gradient de concentration est considérée comme équivalente à une force F, exercée sur chaque ion, et égale au gradient de potentiel chimique, soit :

$$F = -\frac{\partial}{\partial x}(kT \log_e c) = -\frac{kT}{c}\frac{\partial c}{\partial x} \qquad [16]$$

Si B est la mobilité absolue c'est-à-dire la vitesse acquise sous l'action d'une force unité, le flux de matière traversant l'unité de surface par unité de temps s'écrit alors :

$$q = -kTB\frac{\partial c}{\partial x} \qquad [17]$$

L'identification des équations [15] et [17] conduit à la formule de Nernst :

$$D = kTB \qquad [18]$$

Pour des particules de charge ze se déplaçant dans un champ électrique, la mobilité électrique est :

$$u = ze\ B \qquad [19]$$

L'identification des relations [18] et [19] conduit à la formule d'Einstein :

$$D = \frac{kT}{ze}u \qquad [20]$$

Il faut remarquer que la formule d'Einstein n'est valable que si l'électromigration et la diffusion s'effectuent par le même mécanisme. En particulier s'il existe des particules électriquement neutres, celles-ci peuvent diffuser librement mais ne participent pas à la conductance électrique. Ainsi, les interactions entre les ions de signes opposés doivent provoquer des perturbations dans l'application de la loi de Nernst-Einstein et l'importance de ces écarts devrait permettre de préciser le processus des déplacements ioniques. C'est dans le but d'examiner ces déviations que nous avons entrepris l'étude de la diffusion qui complète celle de la mobilité des ions dans les sels fondus.

III - DIFFUSION DANS LES SELS FONDUS. -

Les mesures des coefficients de diffusion dans les sels fondus ont été très souvent utilisées pour connaître la mobilité des ions constituant ces liquides ; le terme mobilité est pris ici dans son sens le plus large et représente l'aptitude des ions au déplacement. La technique de mesure du coefficient de diffusion D étant relativement commode, il était donc tentant de chiffrer ainsi la mobilité des ions ce qui revient à admettre implicitement la relation de Nernst-Einstein. Nous montrerons plus loin que ce point de vue n'est en général pas valable et la relation de Nernst-Einstein ne peut être appliquée qu'après avoir pris quelques précautions inhérentes à la nature même du milieu ionique. Dans notre étude, puisque nous nous proposons de mesurer le coefficient de diffusion D et la mobilité électrique u, l'examen des écarts à cette relation va nous permettre d'élucider le mécanisme réel des mouvements ioniques.

Les mesures de coefficient d'autodiffusion sont rendues possibles par l'emploi d'indicateurs isotopiques, le principe de ces expériences, effectuées en général dans un système non stationnaire est basé sur l'application de la 2ème loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad [21]$$

En pratique, la distribution initiale de l'indicateur est discontinue et l'évolution de la concentration c est mesurée en fonction du temps. Le coefficient D est donné par l'intégration de la loi de Fick en tenant compte des conditions aux limites imposées par le dispositif expérimental.

Nous allons décrire les différentes méthodes habituellement utilisées pour ces mesures.

Les liquides étant isotropes, la diffusion est examinée dans

une seule direction ; d'autre part, l'emploi de tubes suffisamment fins ou de support poreux permet d'éliminer les courants de convection.

a) Méthode de la diffusion couplée

Deux colonnes A et B de (Fig.9) composition chimique identique, dont l'une contient un radioélément, diffusent l'une dans l'autre. La longueur de chacune est suffisamment grande par rapport à la distance de diffusion que dans les calculs on peut considérer comme infinie. Dans ces conditions la concentration C_x dans la colonne A à la distance x de la séparation est donnée par :

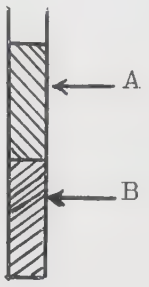


Fig. 9

$$C_x - C_A = \frac{1}{2} (C_B - C_A) \left(1-\text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Les valeurs numériques de la fonction erf sont données par des tables (46). Cette méthode a été utilisée par Wallin (47) pour déterminer le coefficient d'autodiffusion de Zn^+ dans du $ZnBr_2$ fondu.

b) Méthode de la diffusion totale

Cette méthode a été élaborée par Angell et Bockris (48). Un tube capillaire est rempli par deux colonnes de sel A et B identiques en composition chimique mais différents

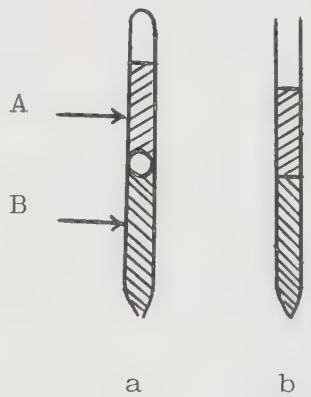


Fig. 10

par leurs concentrations isotopiques ; elles sont séparées par une bulle d'azote (Fig. 10 a) sous basse pression.

En agissant sur la pression extérieure, la bulle disparaît, ce qui marque le début de la diffusion (Fig. 10 b), les colonnes étant alors en contact. A la fin de l'expérience le tube est coupé juste à la jonction des colonnes. La mesure de la quantité totale de matière Q qui a traversé l'interface permet de calculer le coefficient de diffusion au moyen de la formule :

$$Q = (C_B - C_A) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

L'emploi de cette méthode se trouve limité par la difficulté de sa mise en oeuvre.

c) Méthode de la source mince

Le principe de cette méthode est semblable à l'une de celles utilisées par Chemla (49) dans les expériences de diffusion dans les cristaux.

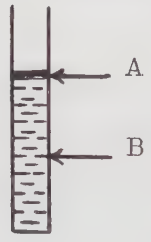


Fig. 11

Une très mince couche A d'un traceur radioactif surmonte une colonne de sel B dans laquelle elle diffuse (Fig. 11). La longueur de la colonne B est suffisamment grande par rapport à la distance de diffusion pour être considérée comme infinie dans les calculs.

Dans ces conditions la concentration C(x,t) est donnée par l'équation :

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp.(-x^2/4Dt)$$

Q étant l'activité initiale par unité de surface.

Cette formule qui théoriquement n'est valable que dans le cas d'une zone radioactive infiniment mince demeure toutefois utilisable lorsque la couche A possède une épaisseur notable qui peut aller jusqu'à 1/7 de la colonne B.

d) Technique des capillaires immergés

Le principe de cette méthode peut être utilisé de deux manières symétriques :

1) En étudiant la diffusion d'un traceur contenu dans un capillaire A immergé dans un bain B de liquide de même composition chimique.

2) Par mesure de la quantité de traceur contenu dans un bain B actif qui pénètre dans un capillaire rempli de la même matière mais non active.

Les résultats obtenus par la méthode 1 sont plus précis et c'est cette méthode que nous avons utilisé dans nos expériences qui seront décrites plus loin.

e) Utilisation de supports poreux

Djordjevic et Hills (50) ont mis au point une technique simple dont le principe est la mesure de la diffusion d'un traceur contenu dans une pastille poreuse de magnésie frittée plongée dans un bain de sel fondu inactif.

Différents supports poreux peuvent être utilisés ; ils sont constitués généralement de disques frittés en verre, silice, alumine, magnésie ou nickel, le choix du matériel étant essentiellement dicté par la température et la nature du sel fondu. Dans cette expérience les conditions aux limites sont identiques à celles de la méthode du capillaire, mais il s'introduit un facteur constant dû à l'effet labyrinthe. Ce facteur est déterminé par mesure de la résistivité électrique.

Une autre méthode d'utilisation de support poreux, proposée par Chemla et Arnikar (36) et mise en application par Hönig (44), consiste à effectuer les expériences sur une bande mince imprégnée de l'électrolyte.

Une zone radioactive est déposée au milieu d'une bande de papier de fibre de verre imprégnée de sel fondu inactif. Puis celle-ci est introduite dans le four et y est maintenue à une température constante. Au bout d'un certain temps 't', la répartition de l'activité a_x est déterminée en découpant la bande en échantillons de 5 mm de long et en mesurant l'activité de chacun d'eux. Dans ces conditions cette répartition est donnée par la relation :

$$a_x = \frac{a_o}{\sqrt{\pi D t}} \exp. \left(- \frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Dans cette méthode également, il est nécessaire de tenir compte de l'effet labyrinthe.

Les techniques que nous venons de décrire ont été largement utilisées pour mesurer les coefficients de diffusion des ions constituant les sels purs; quelques résultats concernent des mélanges d'électrolytes fondus. Ces grandeurs caractérisent le déplacement des espèces ioniques sous la seule action de l'agitation thermique.

La plupart de ces études ont eu essentiellement pour but d'établir une relation entre les caractéristiques ioniques et les vitesses de déplacement ainsi que l'énergie d'activation du processus. Certains auteurs (51) ont essayé d'établir un parallèle entre les constantes de diffusion et d'autres propriétés cinétiques telles que la conductibilité électrique ou l'écoulement visqueux : par exemple les énergies d'activation de diffusion sont du même ordre de grandeur que celles de la viscosité. Les résultats de ces confrontations sont un moyen de

tester les différents modèles pour décrire la structure des milieux ioniques liquides.

IV - STRUCTURE DES SELS FONDUS. -

La structure des liquides ioniques est restée pendant longtemps très mal connue. Jusqu'à 1920 l'état liquide est assimilé à un gaz hyper-comprimé : une telle hypothèse s'appuyait sur la continuité de ces états autour du point critique. Par la suite, tout au moins pour les liquides peu éloignés de leur point de fusion, les recherches se développèrent principalement à partir des théories de l'état solide de Frenkel et Schottky ; cette nouvelle orientation est en effet suggérée par les résultats des expériences de diffusion des rayons X qui indiquent la présence d'un ordre cristallin à courte distance dans le liquide. Cependant le dévoloppement de ces hypothèses reste souvent très empirique et plus récemment différents chercheurs ont tenté de revenir au modèle de gaz comprimés. Bien que les modèles actuellement proposés ne puissent pas prétendre rendre compte définitivement de toutes les propriétés de cet état, ils présentent cependant le mérite d'être en général simples et de permettre, dans de nombreux cas, des prévisions en accord avec les expériences.

1) Modèle du quasi-réseau

Ce modèle, conçu par Frenkel (52) et développé par Bresler (53), suppose l'existence d'un ordre cristallin à courte distance dans le liquide une telle hypothèse est confirmée par les mesures de diffraction de rayons X ; dans le cas des électrolytes, cet arrangement est encore renforcé par la nature même de ces milieux, chaque ion ayant tendance à s'entourer d'ions

de signe opposé . D'après cette conception le passage au point de fusion se traduit par une augmentation importante du nombre des lacunes, ce qui perturbe l'ordre à longue distance et rend compte de l'augmentation du volume molaire à la fusion.

En ce qui concerne les propriétés de transport, ce modèle conduit à supposer que la barrière de potentiel s'opposant au saut d'un ion dans les lacunes est extrêmement faible. L'énergie d'activation correspondant au déplacement des ions est donc directement reliée à l'énergie de formation des lacunes qui peut être calculée, comme dans les solides, à partir du travail nécessaire pour extraire un ion du réseau.

Une théorie des processus de transport peut être alors développée de manière tout à fait parallèle à celle de la diffusion dans les solides. En particulier l'énergie d'activation de formation des lacunes est approximativement égale à la moitié de l'énergie réticulaire avec toutefois les corrections importantes dues à la déformation de l'arrangement ionique autour des lacunes.

2) Modèle des cavités

Ce modèle a été perfectionné par Altar (54) et Fürth (55) pour l'état liquide et a été appliqué par Bockris et coll. (56) dans le cas particulier des électrolytes fondus en supposant que les espaces lacunaires sont engendrés par les fluctuations de densité dans le liquide par suite de l'agitation thermique.

Ceci revient à supposer que les défauts de Schottky, c'est-à-dire les espaces lacunaires, sont distribués au hasard et que le mouvement de ces vides se produit de façon continue et non par sauts successifs. Le maximun de la probabilité de la taille de ces cavités est $V_c = 0,68\ (kT/\gamma)^{3/2}$ où γ est la tension superficielle ; l'énergie de formation d'une cavité est $4\pi r^2 \gamma$. Bockris

et coll. ont trouvé que les valeurs du volume libre déterminées par des mesures de compressibilité sont en bon accord avec cette théorie.

En ce qui concerne l'application de ce modèle aux propriétés de transport, Bockris (57) est amené à conclure que la barrière de potentiel s'opposant au saut d'un ion dans les lacunes est extrêmement faible. L'énergie d'activation de diffusion serait donc essentiellement reliée à l'énergie de formation des cavités ce qui rend compte des valeurs expérimentales avec une précision satisfaisante (57) (58).

3) Modèle des cristallites

Ce modèle est basé sur le concept de micro-défauts dans les solides. Près du point de fusion les défauts de Schottky diffusent vers les lignes de dislocation dans le cristal et se rapprochent ainsi les uns des autres. Cela diminue l'énergie nécessaire à la formation de défauts supplémentaires. A la fusion, le cristal se rompt autour de ces concentrations de défaut pour former des micro-cristaux dont les limites peuvent varier de 10 à 100 $\mathring{A}$ (59). Ce modèle rend compte de l'existence de cristallites dans les silicates liquides.

4) Modèle du volume libre

Les liquides ioniques sont assimilés dans ce modèle (60) à un gaz comprimé dont le volume libre est petit comparativement au volume propre des molécules. Le volume attribué à chaque molécule représente une cage à l'intérieur de laquelle la molécule peut osciller. Le volume libre est défini par :

$$V = \bar{V} - V_o$$

où $\bar{V}$ est le volume moyen occupé par chaque molécule et V_o

le volume qu'occuperait le solide hypothétique à cette température. Au-dessus d'une certaine température la distribution statistique du volume libre dans le liquide peut varier sans nécessiter d'énergie , l'accroissement d'énergie dû à l'expansion d'une cage étant exactement compensé par la contraction d'une autre cage.

5) Hypothèse des déplacements polyioniques

Très récemment Lantelme et Chemla (45) ont émis une hypothèse afin d'expliquer le processus de migration ionique dans les sels fondus. Ils considèrent qu'au sein d'un liquide ionique AC coexistent avec les ions libres A^- et C^+ des groupements $CA_n^{(n-1)^-}$, $C_{n'}A^{(n'-1)^+}$ ainsi que des groupements neutres dûs aux interactions ioniques. Ces groupements ne doivent pas être considérés comme des complexes. Ils signifient simplement que si l'on considère, par exemple, un anion A, celui-ci se déplacera parfois seul, parfois en entraînant un ou plusieurs cations dans son mouvement. Les ions auront d'autant plus tendance à former de tels groupements qu'ils seront plus petits car le champ électrique en leur voisinage est plus élevé. Les grandeurs expérimentales sont donc la résultante statistique du déplacement de divers groupements ioniques. Cette hypothèse est en accord avec les interactions ioniques mises en évidence par diffraction des rayons X (61) et par absorption dans l'ultraviolet (62) qui montrent une légère décroissance des distances anion-cation à la fusion du cristal.

Le travail que nous avons entrepris a pour but de contribuer à la connaissance des processus de transport dans les électrolytes liquides.

Nous aborderons cette étude par l'examen d'une des propriétés les plus caractéristiques de cet état et qui le différencie fortement de l'état solide à savoir la grande mobilité des ions ; rappelons par exemple qu'à la fusion les coefficients de diffusion se trouvent multipliés par un facteur voisin de 10^4.

Les milieux étudiés étant des systèmes d'halogénures alcalins LiBr-KBr, nous examinerons tout d'abord la conductibilité électrique de ces électrolytes. Puis par des expériences de nombre de transport nous en déduirons la mobilité de chacun des ions constitutifs. Enfin, à l'aide d'isotopes indicateurs stables ou radioactifs, nous déterminerons leur coefficient de diffusion.

Les variations de chacune de ces grandeurs en fonction de la composition ou de la température seront utilisées pour proposer un mécanisme élémentaire des processus de migrations dans les électrolytes.

CHAPITRE I

MESURE DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DANS DES BROMURES ALCALINS FONDUS

Nous avons montré dans la première partie de ce travail que les différentes méthodes, actuellement utilisées pour mesurer les conductibilités électriques, permettaient d'obtenir en général des résultats très précis. Cependant nous avons signalé, dans quelques cas particuliers, des divergences assez notables entre différents expérimentateurs ; ces écarts sont dûs, pour la plupart, à une décomposition du sel à haute température suivie d'une attaque de la cellule. Ceci est surtout très important dans le cas des sels de lithium dont la manipulation à l'état fondu exige la présence d'une atmosphère rigoureusement contrôlée. Aussi, tous nos efforts ont porté sur la réalisation d'une cellule permettant le traitement de nos mélanges LiBr-KBr constamment à l'abri de toute trace d'air et d'humidité. La résistance de cette cellule est mesurée par un pont d'impédance de haute qualité. D'autre part, le problème de la polarisation a été résolu par l'emploi d'électrodes à brome réversibles ; nous avons constamment vérifié l'absence de polarisation en utilisant des courants alternatifs de fréquence variable de 20 à 10.000 Hz.

Appareillage :

a) Pont d'impédance

Nous avons utilisé un pont d'impédance du type 1608 A de la Général Radio Company (Fig. 12) qui permet de mesurer les impédances des électrolytes soit en courant continu, soit en courant alternatif, à une fréquence fixe de 1000 Hz. Ce pont comporte d'autre part un oscillateur suivi d'un amplificateur accordé et d'un détecteur de zéro pour l'utilisation d'autres fréquences.

b) Cellule de Conductivité

La cellule de conductivité, qui est en silice transparente, comprend deux compartiments de 20 mm de diamètre et de 200 mm de long, reliés par un tube capillaire E de 1,5 à 2 mm de diamètre et de 100 mm de long. (Fig. 13). Les compartiments sont fermés par des bouchons de téflon sur lesquels peuvent s'adapter les électrodes A et les gaines D des thermocouples T_1, T_2. L'un des compartiments est relié à un tube annexe F dans lequel est effectué la fusion du sel sous atmosphère de brome soigneusement desséché. Pour obtenir

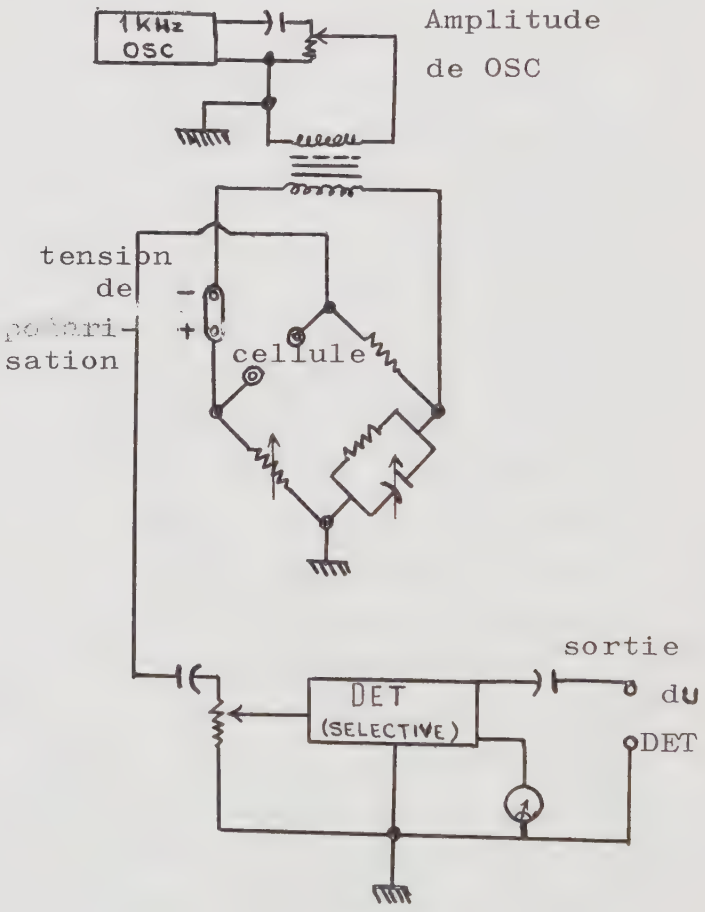


Fig. 12

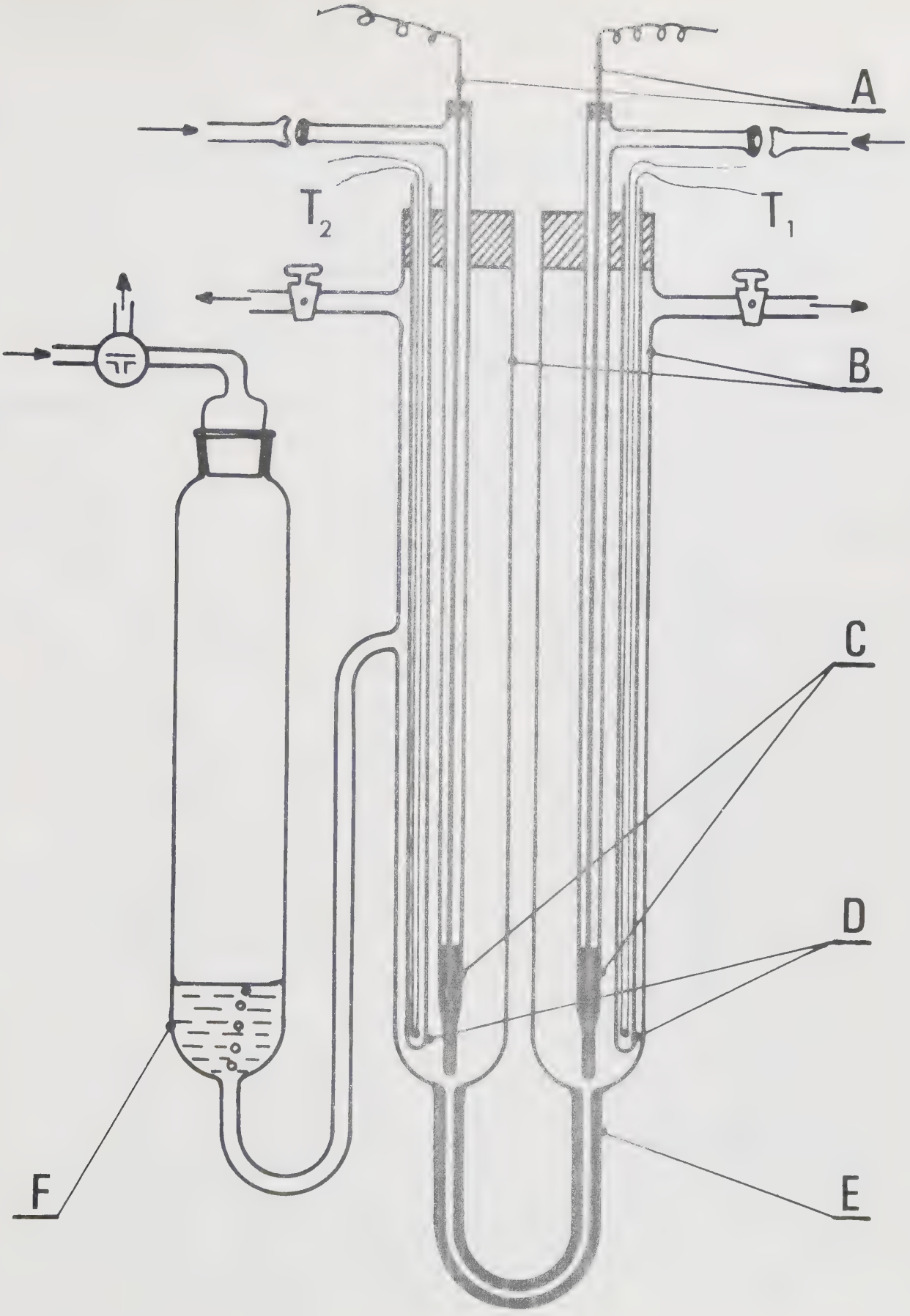


Fig. 13 - Cellule de conductivité .

une température uniforme la cellule est placée dans un bain de plomb fondu.

L'emploi de cellules en silice transparente présente l'avantage de permettre les mesures jusqu'à 1000°C : en effet ce matériau présente encore à cette température une grande résistivité de l'ordre de 20 MΩcm ; le coefficient de dilatation étant faible, de l'ordre de $0,5 \times 10^{-6}$, la constante de la cellule ne subit pratiquement pas de variation due à l'échauffement.

c) Produits utilisés

Nous avons utilisé dans nos expériences du bromure de lithium et du bromure de potassium Prolabo de qualité RP. pour analyse. La composition des différents mélanges, préparés par fusion sous atmosphère de brome, est vérifiée par analyse au photomètre de flamme. Les mélanges fondus sont conservés sous vide dans des dessicateurs.

Le diagramme de phase (63) du système LiBr-KBr est donné par la figure 14 ci-contre.

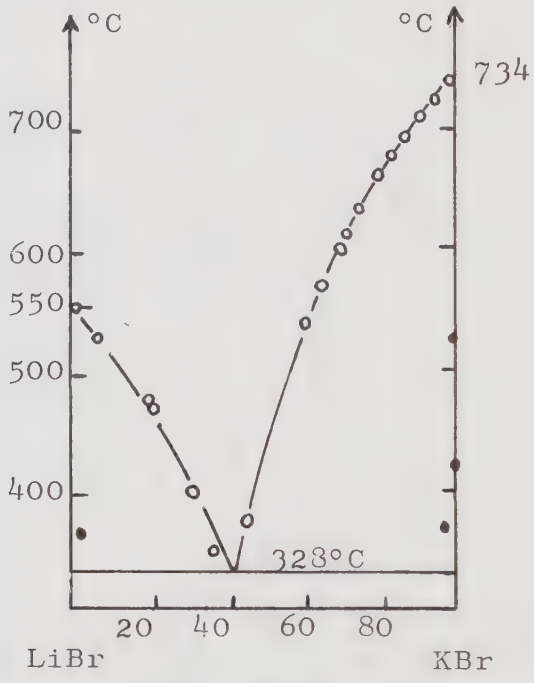


Fig. 14

d) Four

Le four, construit dans notre Laboratoire, comporte deux éléments chauffants en nichrome bobinés sur des tubes en silice coaxiaux permettant de réduire le gradient de température au

voisinage de la cellule. Il fonctionne parfaitement bien jusqu'à 1000°C et sa température est maintenue constante par un montage "tout ou peu" utilisant un régulateur à basculeur à mercure.

Des thermocouples Chromel-Alumel type "Thermocoax" ont été utilisés pour les mesures de température ; celle-ci est repérée constamment en 3 points de la cellule : on mesure la température des compartiments d'électrolyse ainsi que la température du bain au niveau du tube capillaire. Nous estimons que la précision des mesures atteint $\pm$ 0,2°C dans toute la gamme de température dans laquelle nous avons travaillé.

e) Système de circulation du brome

Nous avons mis au point un système efficace de circulation gazeuse pour créer une atomosphère de brome ou d'un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon dans les deux compartiments de la cellule (Fig. 13). Ce dispositif nous permet d'éviter le contact du sel fondu avec des traces d'humidité et d'air dont la présence favorise l'oxydation et l'hydrolyse du sel, lequel à son tour attaque la surface de la cellule modifiant ainsi la composition chimique du mélange et la constante de la cellule.

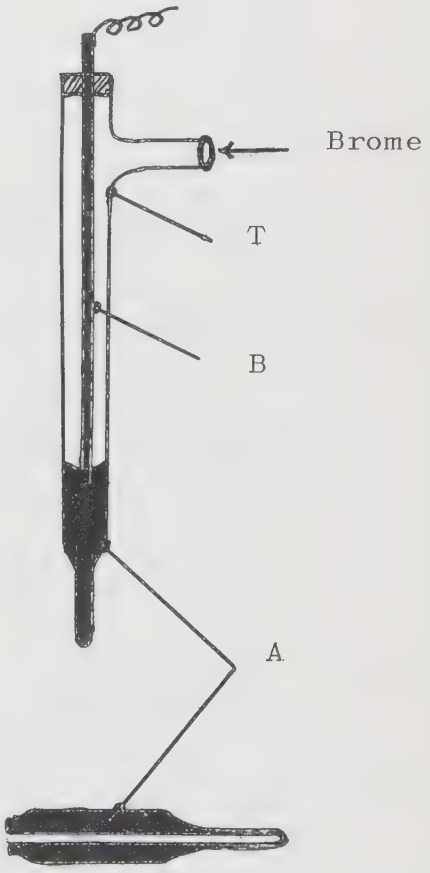


Fig. 15

f) Electrodes

Les électrodes métalliques sont attaquées et se

polarisent dans les systèmes fondus. Pour éviter cet inconvénient, nous avons utilisé des électrodes réversibles à brome (Fig. 15). Ces électrodes, mises au point dans notre Laboratoire (64), sont essentiellement constituées par un tube de graphite A dont l'extrémité inférieure est suffisamment mince pour laisser diffuser le brome qui neutralisera constamment le métal alcalin tendant à se déposer sur le graphite. Cette électrode est montée sur un tube T en silice à l'intérieur duquel passe le courant de brome ; le contact électrique est assuré par une tige de graphite B. Bien que fragiles au choc mécanique, ces électrodes résistent parfaitement à l'atmosphère de brome à très haute température et nous n'avons observé aucune trace notable d'attaque même après un usage prolongé.

Méthode expérimentale

a) Etalonnage de la cellule de conductivité

Pour mesurer la constante C de nos cellules nous avons utilisé des solutions standard de H_2SO_4, KCl et NaCl dont la conductivité est connue avec une grande précision. Dans ce cas les électrodes employées sont en platine platiné et nous avons vérifié qu'une variation de fréquence de 0,1 à 10 KHz n'affectait pas nos mesures de plus de 0,1 %.

Signalons, d'autre part, que cet étalonnage est effectué avant et après les expériences de conductibilité des sels fondus afin de s'assurer de l'absence de modification de la cellule. Le tableau I montre que les variations trouvées expérimentalement sont très faibles ce qui indique que la silice est peu affectée par le bain fondu à haute température.

TABLEAU I

ETALONNAGE DES CELLULES

Constante des cellules

Electrolyte	avant expérience				après expérience
	KCl n	NaCl saturé	H_2SO_4	moyenne	moyenne
Densité à 25 °C	1,0427	1,1980	1,2184		
Cellule N°	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
1	537,88	536,27	534,97	536,02	535,70
2	359,13	359,01	358,72	358,95	358,83
3	-	606,39	605,97	606,18	606,00
4	-	540,99	541,33	541,16	541,14
5	629,49	632,15	631,83	631,16	631,10
6	616,74	619,20	619,28	618,41	618,33

b) Mode opératoire

On place environ 50 à 60 g de mélange binaire LiBr-KBr de composition connue dans le tube annexe de la cellule de conductivité. Le sel est désséché pendant 48 heures au-dessous de son point de fusion sous une atmosphère d'azote saturé de brome. On élève lentement la température pour fondre le sel qui est ensuite purifié et homogénéisé à l'aide d'un barbotage de brome sec. Par un jeu de robinets, la pression du gaz est alors inversée et le sel est introduit dans la cellule

de mesure par le tube annexe (Fig. 13) ; la résistance de la cellule est mesurée tous les 50°C à partir d'une température à peine supérieure au point de fusion du mélange, jusqu'à 750°C, aussi bien dans le sens des températures croissantes que dans le sens des températures décroissantes. Ceci permet de vérifier l'exactitude de chaque point expérimental. A chaque température, les résistances sont mesurées pour des fréquences allant de 0,02 KHz à 10 KHz. Il est intéressant de noter que nous avons trouvé une influence très faible de la fréquence sur la résistance, aux basses fréquences, comme le montrent les résultats du tableau II pour l'eutectique à 349°C.

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA FREQUENCE

Eutectique LiBr-KBr à 349°C

Fréquence	Résistance Ω		Fréquence	Résistance Ω	
KHz	brute	corrigée	KHz	brute	corrigée
0,1	540,9	540,9	5	541,8	541,5
0,5	541,3	541,3	10	542,7	541,6
1,0	541,9	541,9	18	544,0	540,0
2,0	541,8	541,7	48	568,2	539,6

Les variations deviennent importantes au-dessus d'une fréquence de 10 KHz tout au moins en ce qui concerne les résultats bruts. Ceci est dû à une erreur systématique introduite par l'impédance des connections internes de l'appareil de mesure. Les valeurs doivent alors être corrigées par un facteur donné sur une courbe d'étalonnage établie par le constructeur.

Nos résultats montrent que la cellule de conductivité se comporte comme une résistance ohmique parfaite dans les

régions de basses fréquences ; les erreurs dues à l'appareil lui-même sont de l'ordre de 0,1 % à une fréquence de 1 KHz. De plus les électrodes étant réversibles et l'intensité du courant électrique étant faible, de l'ordre de 1 m A, la résistance due à l'effet de polarisation est négligeable dans cette zone de fréquence.

La résistance des parois de la cellule, mesurée entre une des électrodes et le bain de plomb, a été trouvée de l'ordre de 500 KΩ à 350°C et 50 KΩ à 800°C. Ces valeurs sont très grandes par rapport à la résistance du sel et par suite n'introduisent pas d'erreur dans nos mesures. La résistance des deux électrodes et de leurs connections a été déterminée et l'on a tenu compte de cette valeur qui est d'ailleurs très faible, de l'ordre de 0,8Ω .

A la fin de chaque expérience, des échantillons du sel ont été prélevés et leur composition chimique a été vérifiée ainsi que leur neutralité. Connaissant la constante de la cellule et les valeurs des résistances, nous avons alors calculé les conductivités spécifiques.

c) Calcul des conductivités molaires à partir des conductivités spécifiques

De ces mesures il est possible de déduire les valeurs des conductivités molaires, d'après l'équation :

$$A = \sigma V_m$$

le volume molaire V_m du mélange est donné par :

$$V_m = \frac{x M_1 + (1-x) M_2}{d} \qquad [22]$$

d étant la densité du mélange et x la fraction molaire de M_1. Dans notre cas nous avons supposé l'additivité des volumes

molaires, c'est-à-dire :

$$V_m = xV_1 + (1-x)V_2$$

ou

$$V_m = \left[x \frac{M_1}{d_1} + (1-x) \frac{M_2}{d_2} \right] \qquad [23]$$

où d_1 et d_2 sont les densités des constituants à une température donnée. En effet, les mesures de volumes molaires de mélanges de sels fondus par d'autres auteurs (25) (65) ont montré que cette hypothèse se justifie réellement dans de nombreux cas.

En l'absence de résultats sur les densités des sels purs LiBr et KBr, à l'état liquide au-dessous de leur point de fusion, nous avons extrapolé ces valeurs à partir des équations de densité publiées par Van Artsdalen et Yaffe (25). Cette extrapolation est justifiée car les résultats trouvés expérimentalement dans le cas du système voisin LiCl-KCl (Tableau III) montrent

TABLEAU III

VOLUME MOLAIRE

Système : LiCl-KCl fondu (25)

Moles % de KCl	°C	$V_{exptl.}$	$V_{calc.}$	$\frac{V_{exptl.} - V_{calc.}}{V_{exptl.}} \times 100$
80,04	690	43,636	43,667	- 0,08
59,55	585	38,567	38,480	+ 0,23
41,20	395	33,190	33,218	- 0,08
18,23	532,6	30,636	30,736	- 0,33

que les volumes molaires déduits des valeurs de densité mesurées et ceux obtenus par extrapolation ne diffèrent pas de plus de 0,2 %.

Par suite, pour le système LiBr-KBr, nous avons utilisé l'équation :

$$\Lambda = \sigma \left[x\ (M/d)_{LiBr} + (1-x)\ (M/d)_{KBr} \right] \qquad [24]$$

pour les calculs de conductibilité molaire.

d) Précision sur les mesures

L'incertitude totale sur la conductibilité molaire dépend de la précision des mesures de la constante de la cellule C, du volume molaire V, de la résistance R et de la température. L'erreur relative est donc donnée par :

$$\frac{d\Lambda}{\Lambda} = \frac{dC}{C} + \frac{dR}{R} + \frac{dV}{V}$$

La constante de la cellule est connue avec une précision supérieure à 0,2 % ; de même le volume molaire est connu avec une précision d'environ 0,2 % ; la reproductibilité des mesures de la résistance à 0,1 % provient de l'incertitude sur la mesure de la température connue à $\pm$ 0,2 °C près. Par suite nos résultats de conductivités molaires sont obtenus avec une précision supérieure à 0,6 %.

Résultats expérimentaux

a) Conductivités spécifiques et molaires

Nous avons déterminé les conductibilités spécifiques des mélanges binaires de LiBr-KBr à des températures comprises entre

TABLEAU IV

CONDUCTIVITES SPECIFIQUES

σ (Ω^{-1} cm^{-1})

Fraction molaire de LiBr	LiBr pur	0,8	0,6	0,4	0,2	KBr pur
°C						
360			1,034			
400			1,244			
450			1,486			
500		2,582	1,725			
550	4,682	2,815	1,940	1,500		
600	5,045	3,030	2,145	1,650		
650	5,310	3,234	2,340	1,835	1,510	
700	5,545	3,415	2,515	1,992	1,650	
750	5,735	3,590	2,720	2,153	1,810	1,662

TABLEAU V

CONDUCTIVITES SPECIFIQUES

σ (Ω^{-1} cm^{-1})

°C	LiBr pur		KBr pur	
	Notre travail	Yaffe et Artsdalen[29]	Notre travail	Yaffe et Artsdalen[29]
550	4,682	4,696		
600	5,045	4,969		
650	5,310	5,233		
700	5,545	5,484		
750	5,735	5,728	1,662	1,651

le point de fusion et une température maximum de 750°C. Dans le cas de l'eutectique, dont le point de fusion est 328°C, les mesures ont été faites dans une large gamme de température. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV. On note la rapide variation de la conductibilité qui est multipliée par un facteur 3,5 lorsque la composition évolue de KBr pur vers LiBr pur pour une température donnée.

b) Comparaison avec d'autres résultats

Signalons quelques mesures effectuées par Andryushchenko et Bergman (66) dans les mélanges LiBr-KBr ; leurs données quoique imprécises sont en accord qualitatif avec les nôtres. En ce qui concerne les sels purs LiBr et KBr nos résultats peuvent être comparés à ceux de Yaffe et Van Artsdalen (29). Les écarts entre leurs valeurs et les nôtres sont de 1 à 1,5 %. (Tableau V).

c) Ecarts par rapport à l'additivité : conductivité molaire d'excès

Les isothermes de conductivités molaires, déduites des mesures expérimentales des conductivités spécifiques et des valeurs des volumes molaires, sont représentées graphiquement en fonction de la composition du mélange (Fig. 16 ; voir page 42).

Les conductivités molaires présentent d'importantes déviations négatives (Fig. 16) par rapport à la linéarité. Ces écarts , appelés conductivités d'excès $\Delta\Lambda = \Lambda_{ideal} - \Lambda_{obs.}$, sont calculés en fonction de la composition pour une isotherme donnée. Les courbes ainsi obtenues (Fig. 17, voir page 43) présentent deux caractéristiques essentielles ; en premier lieu, elles sont dissymétriques par rapport à la valeur x = 0,5 fraction molaire de KBr , le maximum pour chaque courbe se situant du côté du plus petit cation Li, pour environ x = 0,34 fraction molaire de KBr ; de plus, la valeur de ce maximum diminue lorsque la température décroît.

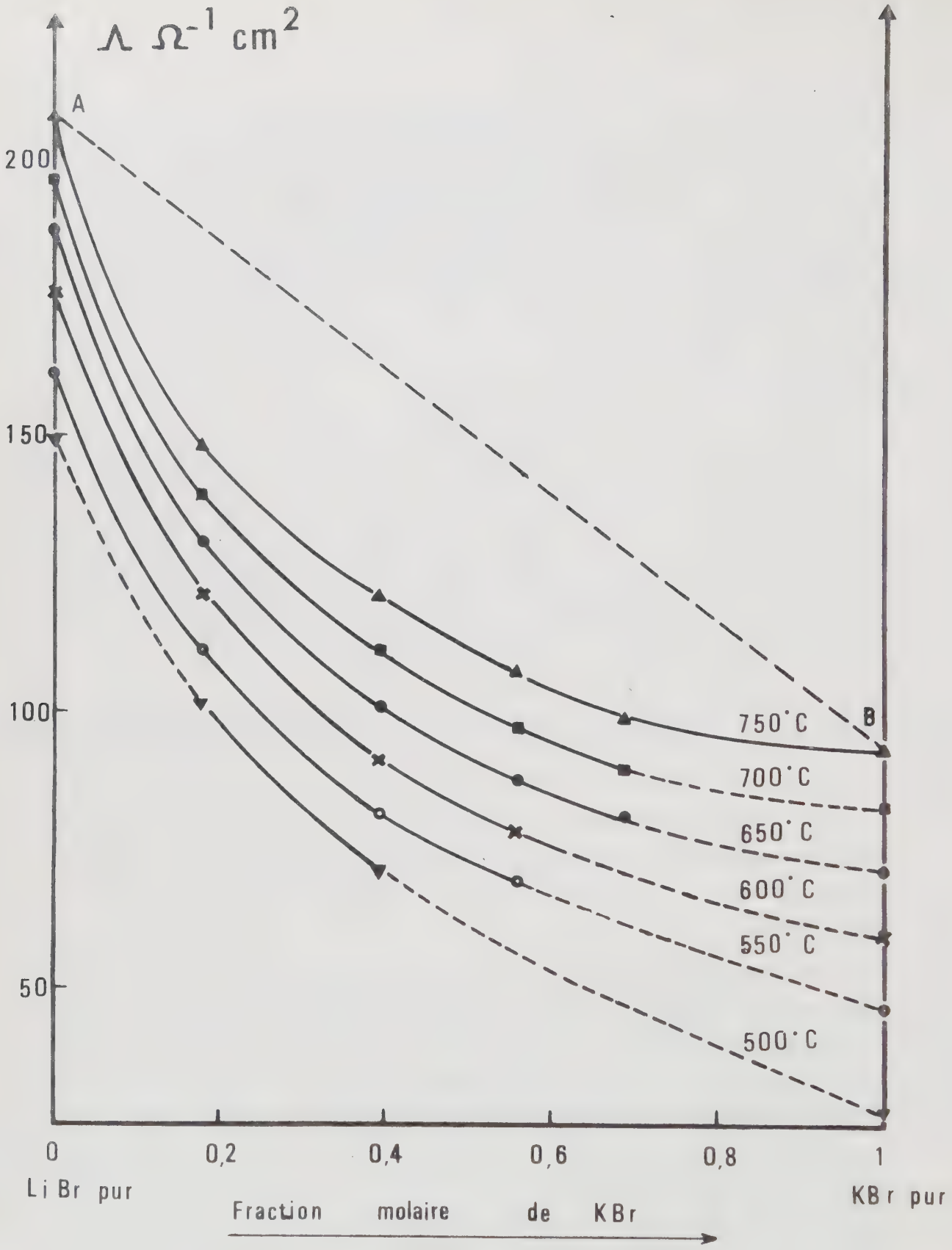


Fig. 16 - Conductivités molaires des mélanges LiBr-KBr .

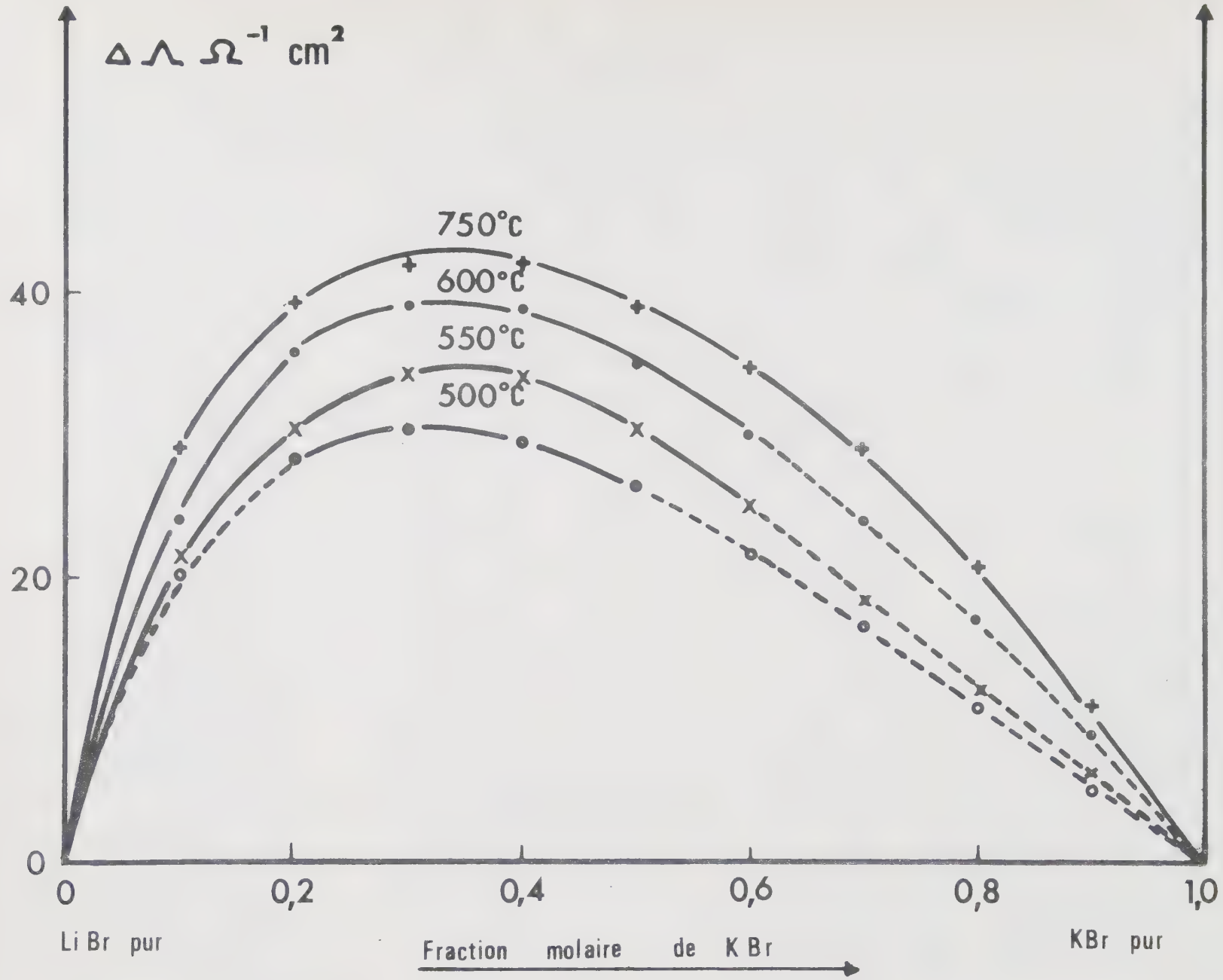


Fig. 17 - Conductivités molaires d'excès des mélanges LiBr-KBr.

d) Energie d'activation

Les variations des conductivités molaires en fonction de la température nous ont permis de calculer les énergies d'activation W_Λ pour le processus de conductance dans les systèmes LiBr-KBr. Les valeurs portées sur le tableau VI montrent que W_Λ croit lorsque la composition évolue de LiBr pur vers KBr pur.

TABLEAU VI

ENERGIES D'ACTIVATION DE CONDUCTANCE

Fraction molaire de LiBr	LiBr pur	0,8	0,6	0,4	KBr Pur
W_Λ Kcal./mole	2,40	2,52	3,61	3,63	3,90*

*Obtenu par Yaffe et Van Artsdalen (29)

Les résultats obtenus dans cette étude constituent des mesures globales de la conductibilité des mélanges en fonction de la composition et de la température. Il n'est évidemment pas possible pour le moment d'interpréter les variations observées. En particulier l'écart à la linéarité peut être attribué à des variations de structure dues aux interactions électrostatiques entre ions. Afin de préciser ce phénomène et d'élucider les variations de conductibilité en fonction de la composition et de la température, il est nécessaire de connaître les valeurs des mobilités individuelles pour chaque espèce ionique constituant le mélange. Il est possible d'atteindre ces grandeurs individuelles par des mesures de nombres de transport qui vont être exposées ci-après.

CHAPITRE II

NOMBRES DE TRANSPORT ET MOBILITES ELECTRIQUES DANS DES BROMURES ALCALINS FONDUS

Les mobilités individuelles des ions sont déduites des mesures de conductibilité précédentes et des expériences de nombre de transport. Cette méthode de détermination des mobilités nous paraît en effet plus précise que la mesure directe de ces grandeurs par des expériences de migration sur support poreux où la mobilité est calculée directement à partir du déplacement d des ions sous l'action d'un champ électrique E pendant un temps t. Les résultats obtenus par cette technique peuvent être perturbés par de nombreuses causes d'erreur telles que l'échauffement du sel par effet Joule qui rend délicate la mesure de la température ; de même des irrégularités de structure du support poreux peuvent modifier les distances réellement parcourues par les ions. Au contraire dans le cas des mesures de transport, ces risques d'erreur s'éliminent pratiquement.

Principe

Les nombres de transport sont mesurés par des expériences d'électromigration du type de Hittorf, effectuées entre deux compartiments anodique et cathodique séparés par une paroi poreuse suffisamment fine pour empêcher tout écoulement de sel. Un dispositif de

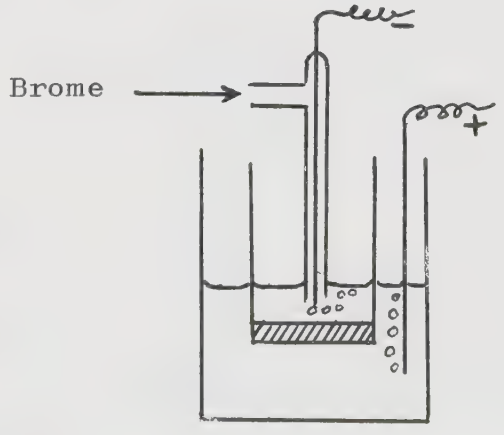


Fig. 18

régénération des bromures à partir du métal déposé sur la cathode permet, en supprimant les effets de l'électrolyse (Fig. 18), d'opérer dans un bain de bromures de composition toujours bien définie (67). Le nombre d'ions gramme q_i de l'ion 'i' transporté par le passage d'une quantité de courant Q exprimée en Faraday est mesuré soit par l'analyse et la pesée du sel des compartiments, soit par l'emploi d'indicateurs isotopiques. Cette méthode conduit donc directement au nombre de transport $t_i = q_i/Q$.

Dans un mélange de sels on peut déduire directement de ces mesures le rapport des mobilités de deux ions présents dans le bain ; par exemple, dans notre étude, le rapport des mobilités du lithium et du potassium est donné par la relation :

$$u_{Li}/u_K = (t_{Li}/t_K)/(n_{LiBr}/n_{KBr}) \qquad [25]$$

$$u_{Li}/u_K = q_{Li} \cdot n_{KBr}/q_K \cdot n_{LiBr} \qquad [26]$$

où n_{KBr} et n_{LiBr} représentent les fractions molaires de KBr et LiBr du mélange étudié. Dans le cas d'éléments présents à l'état de traces la valeur de ces rapports peut être déterminée par l'emploi d'indicateurs isotopiques et nous avons effectué quelques expériences en utilisant les radioéléments ^{22}Na et ^{42}K ainsi que l'isotope stable ^{6}Li. Ces mesures de nombres de transport permettent également de calculer la mobilité ionique u_i en valeur absolue lorsque la conductivité molaire Λ du bain est connue :

$$u_i = \frac{t_i \Lambda}{n_i F} \qquad [27]$$

la constante F étant la charge du Faraday.

Cellule d'électrolyse

La technique expérimentale est calquée sur celle utilisée pour les nitrates (68). Le schéma de l'appareil est représenté

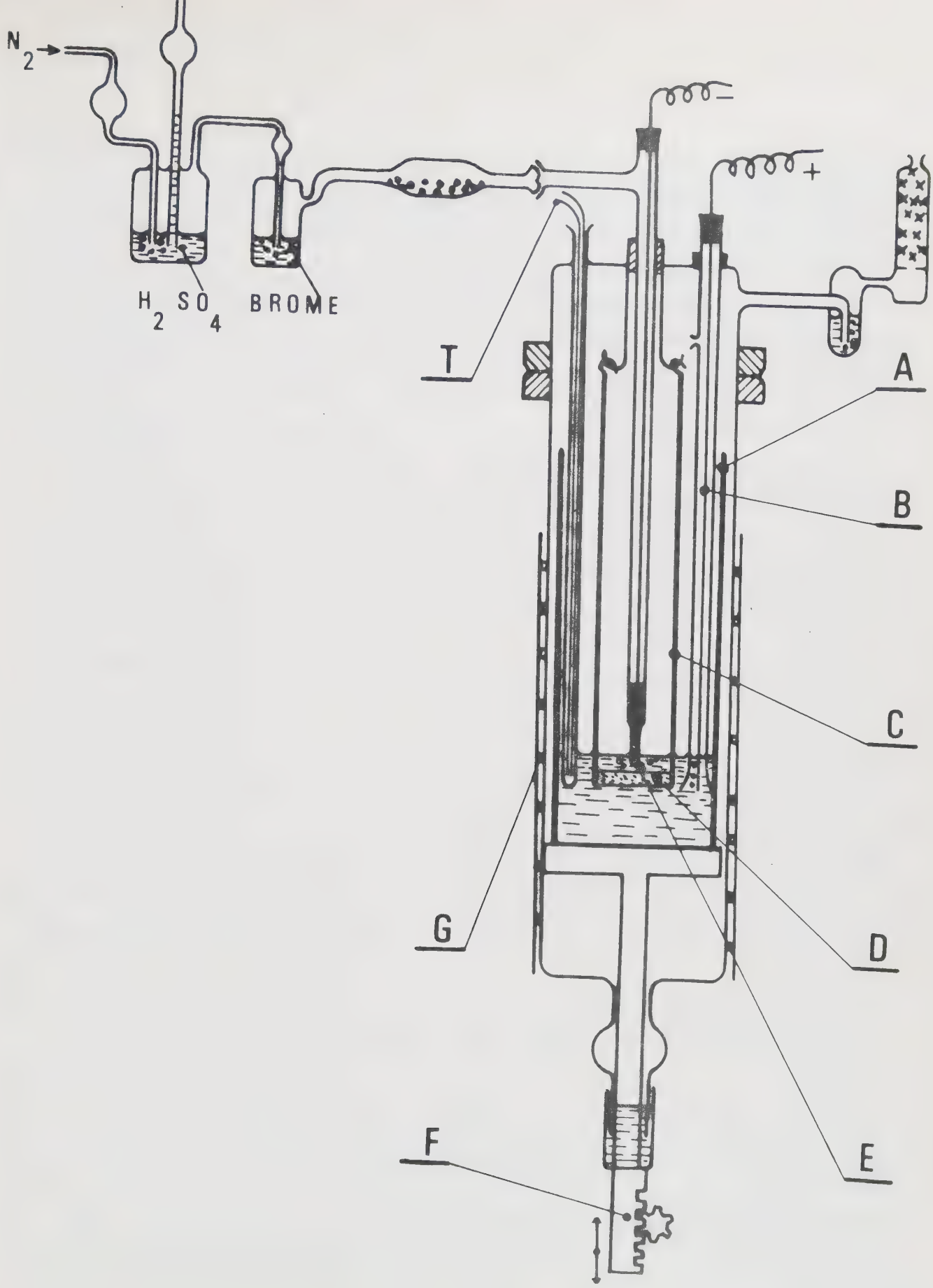


Fig. 19 - Appareil de mesure des nombres de transport.

sur la figure 19 : l'essentiel du dispositif est constitué par deux tubes concentriques A et C en pyrex ou en silice transparente constituant les compartiments anodique et cathodique de diamètre respectif 4,5 cm et 1,8 cm. Le tube inférieur C est fermé à sa partie inférieure par un disque D en pyrex ou en silice frittée de la porosité commerciale la plus fine (diamètre des pores 4 à 5 µ). Ce disque est rendu plus imperméable au liquide par filtration d'une poudre de quartz suivie d'une précipitation interne d'un gel de silice. Après traitement les tubes doivent laisser passer moins d'un gramme d'eau en 45 minutes sous une pression d'une atmosphère. En outre, pour réduire tout écoulement à travers cette paroi, le niveau de sel du compartiment anodique peut être ajusté au moyen du vérin F. Les électrodes sont en graphite de haute pureté (graphite Péchiney pour spectrographie). L'anode est une simple tige de 3 mm de diamètre. La cathode E à barbotage de brome est analogue aux électrodes que nous avons utilisées pour les mesures de conductibilité ; un système de sécurité utilisé par Périé et Chemla pour les expériences d'électromigration à contre-courant (23) arrête automatiquement le courant d'électrolyse en cas de neutralisation insuffisante. Signalons que cette électrode à barbotage a permis un fonctionnement de plusieurs heures sans défaillance dans les sels très corrosifs riches en LiBr jusqu'à des températures de l'ordre de 750°C. D'ailleurs, même dans ce cas, aucune trace d'alcalinité n'apparaît dans le sel.

L'ensemble de la cellule est introduit dans une enceinte étanche G en pyrex ou en silice chauffée par une résistance de platine.

Le brome en excès est neutralisé à la sortie de l'appareil par une colonne remplie de chaux sodée.

Préparation des isotopes utilisés

Isotope stable : ^{6}Li : dans nos expériences de diffusion et de

nombres de transport, nous avons utilisé le bromure de lithium-6 ($^{7}Li/^{6}Li$ = 0,06) comme indicateur. Ce sel préparé par traitement du lithium-6 métal à l'acide bromhydrique pur pour analyse est purifié par précipitation de Li_2CO_3 en milieu ammoniacal ; ce précipité est ensuite lavé à l'eau chaude et neutralisé par l'acide bromhydrique ; la solution de bromure de lithium-6 ainsi obtenue est concentrée, filtrée, puis évaporée à sec.

Isotopes radioactifs

^{22}Na : période 2,6 ans , rayonnement émis: β^+ 0,542 MeV; γ 1,277 MeV.

^{22}Na est formé dans la réaction nucléaire $^{24}Mg(d,\alpha)\ ^{22}Na$ et est fourni sous forme de solution sans entraîneur par le centre atomique de Harwell.

^{42}K : période 12,5 heures , rayonnement émis : β^- 2,04 - 3,58 MeV ; γ 1,51 MeV.

^{42}K est formé dans la réaction nucléaire $^{41}K\ (n,\gamma)\ ^{42}K$ et obtenu par irradiation du carbonate de potassium pendant 3 jours sous un flux de 10^{12} neutrons/cm^2/sec dans la pile de Saclay. Le carbonate de potassium a été transformé en bromure par l'acide bromhydrique, puis évaporé à sec. La pureté du radioélément ^{42}K a été vérifiée en suivant la décroissance de son activité pendant une dizaine de période.

^{82}Br : période 35,5 heures, rayonnement émis: β^- 0,45 MeV ; γ 0,55 - 1,35 MeV. Ce radioélément n'est utilisé que dans nos expériences de diffusion (Chap. III).

^{82}Br est formé dans la réaction nucléaire $^{81}Br\ (n,\gamma)^{82}Br$ et est produit au C.E.N. de Saclay par irradiation de NH_4Br pendant 3 jours sous un flux de 10^{12} neutrons/cm^2/sec. Le sel est alors traité par la quantité calculée de KOH, puis la solution est évaporée à sec. Au moment des mesures le brome-80 de période 4,4 heures, également formé au cours de l'irradiation, a suffisamment

décru pour que son activité soit négligeable.

Conduite de l'expérience

Les compartiments anodique et cathodique contiennent au départ de l'expérience respectivement 50 g et 1,0 g de sel de même composition chimique. La fusion du bain est effectuée dans la cellule sous atmosphère de brome. Après avoir établi la neutralisation cathodique le courant d'électrolyse est ajusté de manière à dissiper environ 1,5 W dans l'appareil; l'intensité moyenne du courant est 150 mA.

La migration est maintenue suffisamment longtemps pour obtenir une variation de poids des compartiments d'environ 2 g. Le sel est alors dissous et analysé au spectrophotomètre de flamme. Lorsque l'on utilise les radioéléments ^{22}Na et ^{42}K, ces derniers sont introduits dans le bain anodique et l'activité finale du compartiment cathodique est proportionnelle au nombre d'ions transportés. De même dans le cas du lithium le bain cathodique est au départ préparé à l'aide de LiBr enrichi en ^{6}Li, Le sel anodique étant préparé à partir du LiBr naturel riche en ^{7}Li. Donc, au cours de la migration, la teneur en ^{7}Li du compartiment cathodique augmente et la mesure du rapport $^{7}Li/^{6}Li$ au spectrographe de masse indique avec précision la quantité de lithium transporté. Notons que dans nos mesures les trois isotopes ^{22}Na , ^{42}K et ^{6}Li ont été employés simultanément ce qui permet de comparer leur mobilité avec une bonne précision.

Causes d'erreurs

L'intervention de divers phénomènes susceptibles d'introduire des erreurs systématiques a été examinée :

a) Diffusion

Le phénomène de diffusion à travers le diaphragme, par suite du gradient de composition isotopique, a été étudié dans

des expériences préliminaires effectuées en l'absence de champ électrique. L'activité qui traverse le diaphragme dans ces conditions représente moins de 1 % de celle transportée lors de l'électromigration et peut donc être considérée comme négligeable.

b) Echauffement de la paroi poreuse

Par suite de l'échauffement par effet Joule de la paroi poreuse la température de migration est supérieure à celle indiquée par le thermocouple T. Cet échauffement peut être estimé par des mesures de variation de la résistivité : il a été évalué à 8°C par Watt dissipé ; cette correction nous permet de donner les températures expérimentales à $\pm$ 5°C. Cependant nous avons observé que les nombres de transport varient peu en fonction de la température, en sorte que cette imprécision introduit une erreur de $\pm$ 0,2 % sur nos mesures.

c) Ecoulement hydrostatique

Par ailleurs, l'influence des variations de niveau du sel a été examinée: une dénivellation de 1 cm provoque au travers de la cloison poreuse en 8 heures un écoulement de 150 mg de sel à 650°C ; or, dans nos mesures, la différence de niveau est constamment maintenue à moins d'un millimètre et l'erreur ainsi commise reste donc inférieure à 1 %.

d) Conductibilité électrique du verre

L'emploi de fritté en pyrex donne souvent des nombres de transport, pour les cations, un peu supérieurs à ceux obtenus avec des frittés en silice. La mesure de la conductibilité d'une paroi en pyrex de 1 mm d'épaisseur indique le passage d'un courant de 1 m A/cm^2 pour une tension de 10 V à 550°C. On a également observé que l'intensité de courant dans l'électrolyse de KBr diminue avec le temps d'électrolyse. Certains auteurs ont attribué ce phénomène au remplacement des ions mobiles du verre par des ions

K^+ plus lents. Afin d'éviter ces erreurs nous avons systématiquement utilisé des frittés de silice.

e) Sublimation du sel

A haute température un léger dépôt de sel apparaît sur les parties froides de l'appareil :.l'analyse de la radioactivité ou de la teneur isotopique de cette pellicule indique qu'il s'agit principalement de sel anodique probablement entraîné par le dégagement de brome formé sur l'anode. L'emploi de tubes A et C suffisamment hauts empêche ce brouillard de s'échapper de la cellule ou de passer d'un compartiment dans l'autre.

Précision des mesures

La précision des mesures de nombre de transport dépend essentiellement de la précision de l'analyse au photomètre de flamme. Cependant, dans le cas des sels riches en lithium, une erreur supplémentaire peut être introduite par la sublimation du sel qui est particulièrement importante. Les causes d'erreur sont variables d'une expérience à l'autre et nous préférons indiquer pour chaque résultat une valeur de la précision qui dépend de la concordance entre les analyses chimiques au photomètre de flamme, les mesures d'activité ou de composition isotopique, et les variations de poids des compartiments. Cette précision est en général de l'ordre de $\pm$ 4 %.

Résultats expérimentaux et conclusion

Les transports ioniques dans le système LiBr-KBr à l'état liquide ont été examinés dans tout l'intervalle de concentration et dans un domaine de température variant du point de fusion de chaque mélange jusqu'à 750°C (Fig. 14, voir p. 32). L'emploi de l'atmosphère de brome nous a permis en particulier d'opérer à des températures suffisamment élevées dans les sels riches en lithium pour obtenir une courbe isotherme complète. Les résultats de nos expériences sont rassemblés dans le tableau VII où nous indiquons

la somme des nombres de transport des cations et le rapport des mobilités des ions Li^+ et K^+ ainsi que quelques valeurs trouvées pour l'ion Na^+ à l'état de traces. La marge d'erreur indiquée est essentiellement déterminée par la précision des méthodes d'analyses ; cependant, dans quelques mesures à hautes températures en particulier, les phénomènes de corrosion ou de sublimation peuvent provoquer une imprécision supplémentaire.

L'ensemble des valeurs des nombres de transport (Tableau VII) montre que la proportion du courant transporté par les différents ions varie notablement en fonction de la nature du bain ; par exemple dans KBr les anions participent pour 35 % à ce transport ; cette proportion n'est plus que 20 % dans LiBr pur ; il semble d'autre part que la participation des anions augmente avec la température, mais cet effet reste cependant à la limite de la précision des mesures.

Calcul des mobilités électriques

Les résultats des nombres de transport et des mesures des conductibilités molaires dans les mélanges binaires de LiBr-KBr (Chapitre I) nous permettent de calculer les mobilités électriques des ions Li^+ , K^+ , Br^- et Na^+ (à l'état de trace) pour des températures variant de 350° à 750°C (Tableau VIII) en utilisant la relation [27] (voir p. 46).

Les isothermes des mobilités électriques en fonction de la composition sont calculées pour ces différents ions aux températures de 500°, 550°, 650° et 750° (Fig. 20). Les courbes montrent que les mobilités des cations augmentent avec la teneur en LiBr du mélange ; les mobilités ne varient toutefois pas de manière parallèle ce qui indique que la variation des propriétés du liquide n'est pas seule en cause et qu'il doit intervenir en outre des interactions ioniques qui diffèrent suivant le cation envisagé. En effet, dans les sels riches en LiBr l'ion lithium migre plus rapidement que l'ion potassium ; au contraire, lorsque

TABLEAU VII

NOMBRES DE TRANSPORT ET RAPPORTS DES MOBILITÉS

DANS DES SYSTEMES LiBr-KBr.

°C	Fraction molaire de LiBr	Nature de la paroi	Nombres de transport $(t_{Li} + t_K)$ X 100	Rapports des mobilités u_{Li}/u_K	u_{Na}/u_K
351	0,598	S	79,0 ± 4,0	1,165 ± 0,050	- -
359	0,596	S	82,0 ± 4,0	1,225 ± 0,050	1,150 ± 0,020
400	0,586	S	79,0 ± 1,5	1,070 ± 0,015	
400	0,586	S	78,5 ± 2,0	1,090 ± 0,015	
400	0,680	S	84,0 ± 2,0	1,145 ± 0,020	
450	0,490	P	73,5 ± 1,5	0,935 ± 0,020	
450	0,512	S	73,5 ± 1,5	0,965 ± 0,020	
450	0,574	S	75,0 ± 2,0	0,990 ± 0,030	
450	0,590	P	75,0 ± 2,0	1,030 ± 0,015	
450	0,690	S	81,0 ± 1,5	1,110 ± 0,015	
450	0,692	P	81,5 ± 1,5	1,120 ± 0,015	
450	0,770	S	85,0 ± 3,0	1,180 ± 0,015	
500	0,490	S	71,0 ± 2,0	0,910 ± 0,015	
500	0,492	P	72,0 ± 1,5	0,915 ± 0,015	
500	0,570	S	74,5 ± 2,0	0,960 ± 0,025	
500	0,602	P	76,5 ± 2,0	0,995 ± 0,025	
500	0,695	S	78,0 ± 3,0	1,070 ± 0,020	
500	0,815	P	82,0 ± 2,5	1,145 ± 0,020	
500	0,820	S	84,0 ± 2,0	1,155 ± 0,020	

TABLEAU VII (Suite)

°C	Fraction molaire de LiBr	Nature de la paroi	Nombres de transport $(t_{Li} + t_K)$ X 100	Rapports des mobilités u_{Li}/u_K	u_{Na}/u_K
550	0,415	S	68,5 ± 1,5	0,810 ± 0,020	
550	0,492	S	71,5 ± 2,0	0,880 ± 0,010	
550	0,502	P	73,5 ± 4,0	0,880 ± 0,020	
550	0,575	S	73,0 ± 2,5	0,935 ± 0,015	
550	0,598	P	76,0 ± 3,0	0,940 ± 0,015	
550	0,672	P	78,0 ± 2,0	1,040 ± 0,015	
550	0,675	S	76,0 ± 3,0	1,030 ± 0,015	
550	0,818	S	81,5 ± 2,5	1,135 ± 0,020	
550	0,996	P	81,0 ± 1,5	-	-
550	0,996	S	83,0 ± 4,0	1,310 ± 0,010	
550	0,996	S	81,0 ± 1,5	1,310 ± 0,010	
650	0,310	S	66,0 ± 2,0	0,725 ± 0,015	
650	0,580	S	75,0 ± 2,5	0,910 ± 0,020	
650	0,804	S	84,0 ± 4,0	1,095 ± 0,025	
650	0,996	S	79,0 ± 1,5	1,300 ± 0,010	
745	0,0590	S	68,0 ± 3,0	0,660 ± 0,050	
745	0,0590	S	64,5 ± 3,5	0,545 ± 0,070	
750	0,0594	S	68,0 ± 3,0	0,685 ± 0,070	0,865 ± 0,015
735	0,308	S	67,0 ± 2,0	0,735 ± 0,030	- -
730	0,578	S	70,5 ± 2,0	0,915 ± 0,015	1,015 ± 0,015
740	0,805	S	80,0 ± 2,5	1,080 ± 0,020	- -
695	0,996	S	79,0 ± 1,5	1,295 ± 0,010	1,215 ± 0,020

TABLEAU VIII

ISOTHERMES DES MOBILITES ELECTRIQUES. SYSTEME LiBr-KBr

(u exprimé en 10^{-5} cm^2 sec^{-1} $volt^{-1}$)

Fraction molaire de LiBr		LiBr pur	0,8	0,6	0,4	KBr pur
360°C	u_{Li}			36,6		
	u_{Na}			35,8		
	u_K			31,2		
	u_{Br}			7,55		
400°C	u_{Li}			42,2		
	u_{Na}			41,7		
	u_K			38,7		
	u_{Br}			10,3		
450°C	u_{Li}			48,6		
	u_{Na}			49,4		
	u_K			46,9		
	u_{Br}			13,9		
500°C	u_{Li}		84,3	55,3		
	u_{Na}		-	57,0		
	u_K		73,0	55,9		
	u_{Br}		18,0	17,5		
550°C	u_{Li}	135,8	92,1	61,3	41,5	
	u_{Na}	-	-	65,0	-	
	u_K	103,7	82,4	64,0	51,6	
	u_{Br}	30,8	20,5	21,0	22,5	
650°C	u_{Li}	155,2	106,5	73,8	50,8	
	u_{Na}	-	-	80,7	-	
	u_K	119,4	97,5	79,6	65,4	
	u_{Br}	38,8	26,2	27,6	28,8	
750°C	u_{Li}	170,0	120,1	86,0	61,0	39,4
	u_{Na}	159,3	-	96,5	-	55,3
	u_K	131,3	110,7	94,8	79,2	64,0
	u_{Br}	45,2	31,4	34,8	35,6	33,0

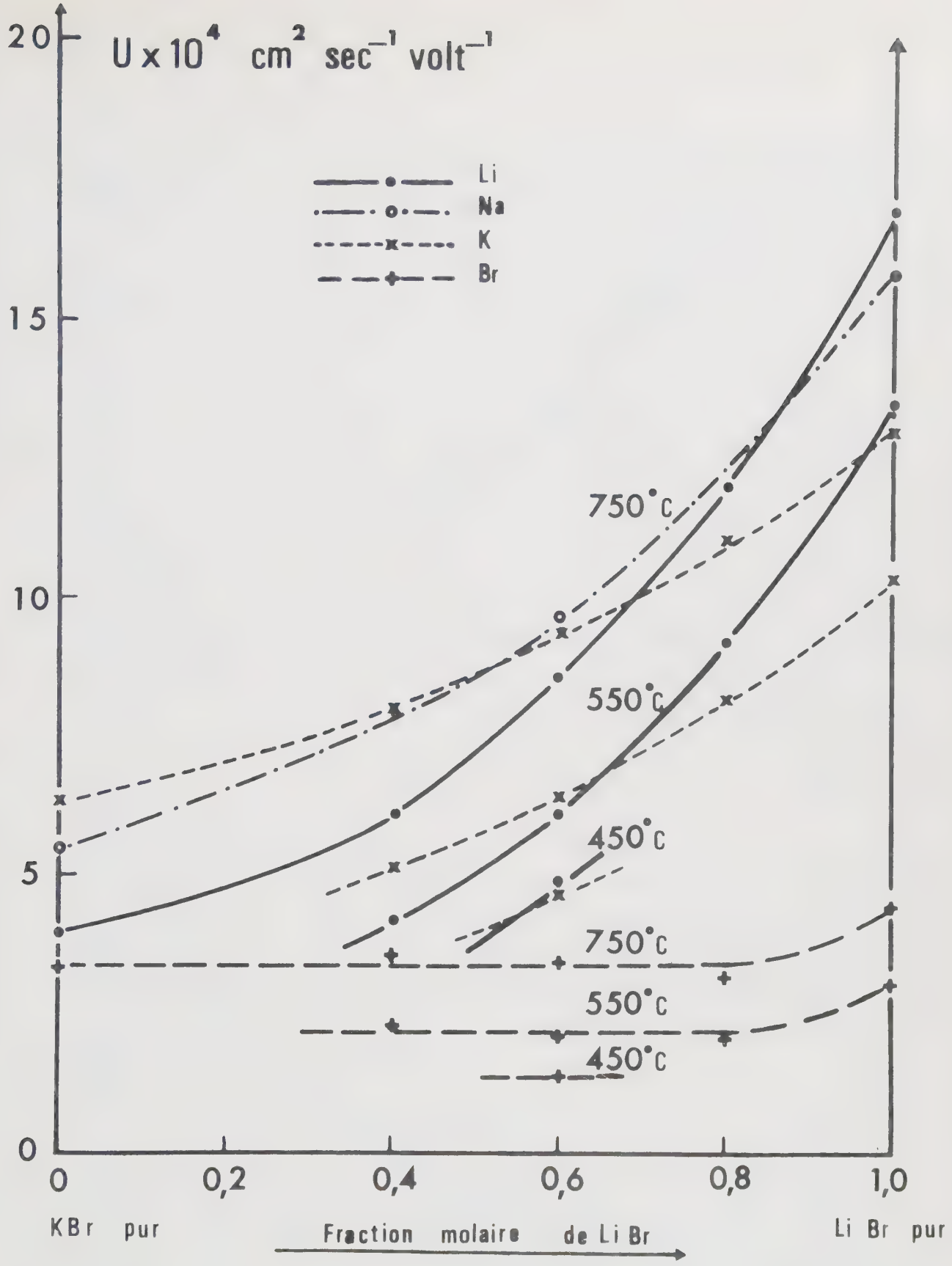


Fig. 20 - Mobilités ioniques des mélanges KBr-LiBr.

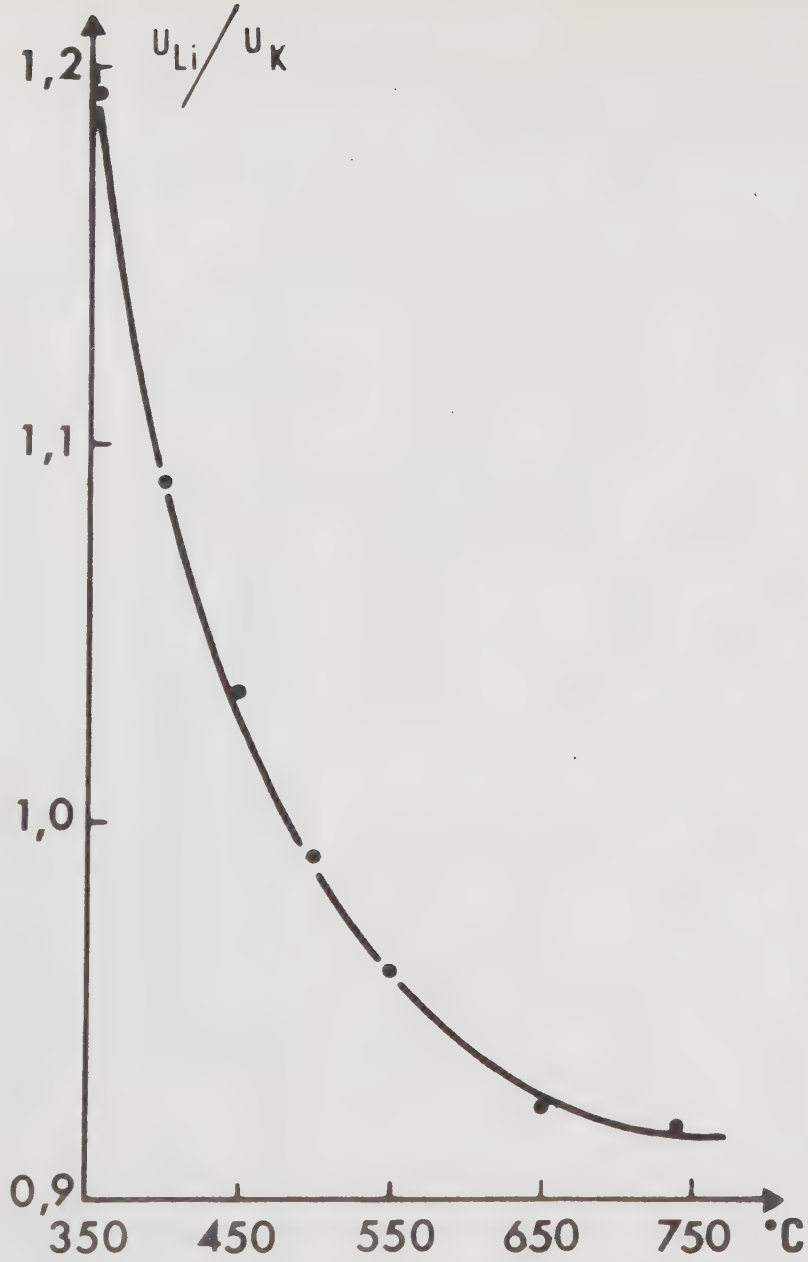


Fig. 21 - Variation du rapport u_{Li}/u_K dans l'eutectique KBr-LiBr.

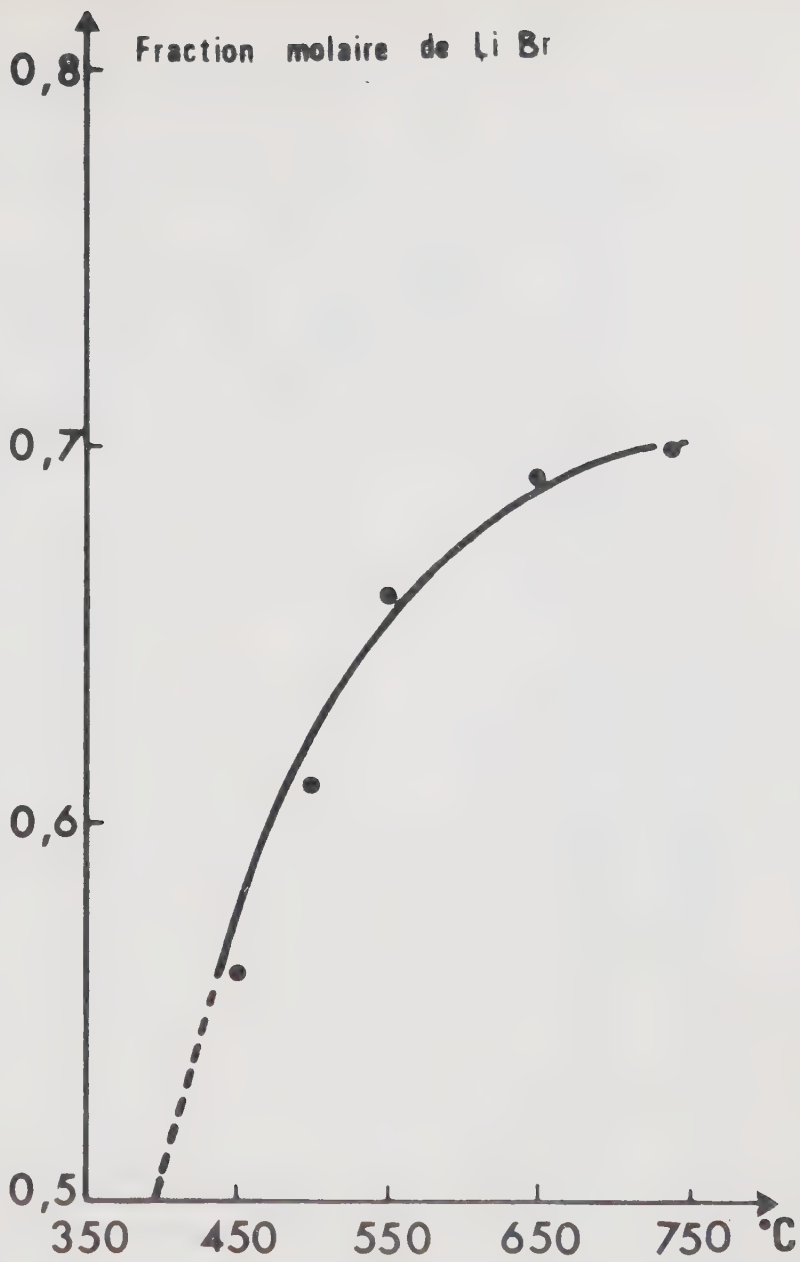


Fig. 22 - Variation de la composition critique en fonction de la température.

la concentration se rapproche de KBr, le rapport des vitesses de ces deux ions se trouve inversé, le lithium se déplaçant cette fois nettement moins rapidement que l'ion potassium ; ainsi à 750 °C le rapport u_{Li}/u_K évolue d'une manière continue de 1,29 à 0,61 lorsque la composition varie de LiBr pur à KBr pur. Ce comportement confirme donc l'existence d'une "composition critique" , pour laquelle les mobilités de ces deux espèces ioniques deviennent rigoureusement égales.

Nos mesures indiquent également que cette "composition critique" varie en fonction de la température ; plus la température est élevée, plus la composition critique se déplace vers les milieux riches en lithium conformément aux indications de la figure 22 ; ce résultat est en bon accord avec les déductions effectuées à partir des expériences d'électromigration à contre-courant (69). Dans notre étude cette évolution se manifeste d'une manière plus générale par une diminution du rapport u_{Li}/u_K lorsque la température s'élève (Fig. 21) ; par exemple, pour la composition eutectique aux températures inférieures à 480°C, on a: $u_{Li} > u_K$, alors qu'au dessus de cette température critique il vient : $u_{Li} < u_K$.

Ces phénomènes ne semblent pas être particuliers aux constituants du bain salin : en effet un comportement semblable est retrouvé dans l'étude du traceur ^{22}Na qui, suivant les mélanges et la température, peut être soit plus mobile, soit moins mobile que les cations Li^+ ou K^+ (Tableau VII). Nous résumons dans le tableau ci-après les différents classements observés pour les mobilités dans nos expériences.

TABLEAU IX

°C	LiBr pur	Eutectique	KBr pur
360		$u_{Li} > u_{Na} > u_K$	
550	$u_{Li} > u_{Na} > u_K$	$u_{Na} > u_K > u_{Li}$	
750	$u_{Li} > u_{Na} > u_K$	$u_{Na} > u_K > u_{Li}$	$u_K > u_{Na} > u_{Li}$

Energie d'activation

Les variations des rapports des mobilités (Tableau VII) des cations en fonction de la température indiquent que les énergies d'activation du processus de déplacement de ces ions sont différentes. Dans le mélange eutectique où nos mesures ont été effectuées dans un large intervalle de température nous avons pu calculer avec précision ces différentes grandeurs pour tous les ions étudiés. Le tableau X indique que l'énergie nécessaire au déplacement varie dans le même sens que le diamètre des ions et croît donc dans l'ordre $Li < Na < K < Br$.

TABLEAU X

ENERGIES D'ACTIVATION DE

MOBILITÉ ELECTRIQUE

Système : LiBr-KBr eutectique

Ion	W_u Kcal./mole
Li^+	2,82
Na^+	3,24
K^+	3,66
Br^-	4,57

Ces résultats attirent l'attention sur deux remarques principales qui découlent de nos mesures de mobilités :

a) Conductibilités molaires effectives et conductibilités partielles molaires

A partir des valeurs expérimentales obtenues pour u_{Li}, u_K et u_{Br}, il est possible de calculer, pour chacun des mélanges

étudiés, les conductibilités molaires effectives des sels constitutifs, par l'application des équations de définition :

$$\Lambda_{LiBr} = F(u_{Li} + u_{Br})$$
$$\Lambda_{KBr} = F(u_{K} + u_{Br}) \qquad [28]$$

Les valeurs correspondant à l'isotherme à 750°C, reportées sur le tableau XI , montrent une inversion de l'ordre des conductibilités molaires effectives qui correspond d'ailleurs à l'intersection des courbes de mobilités en fonction de la composition.

D'autre part, différents auteurs (27) (70) (71) ont calculé, à partir des isothermes de conductibilité seules, des conductibilités partielles molaires qui correspondent à l'extension aux phénomènes de transport des grandeurs partielles molaires habituellement introduites en thermodynamique chimique.

$$\bar{\Lambda}_{LiBr} = \frac{\partial \Lambda}{\partial N}_{LiBr}$$
$$\bar{\Lambda}_{KBr} = \frac{\partial \Lambda}{\partial N}_{KBr} \qquad [29]$$

Nous avons alors calculé, toujours pour l'isotherme à 750°C, les conductibilités partielles molaires des constituants de nos systèmes (Tableau XI). L'examen de l'ensemble des valeurs montre des différences importantes entre les Λ_i et $\bar{\Lambda}_i$. En particulier les conductibilités partielles molaires ne présentent pas l'intersection correspondant à celle des mobilités ioniques ; en outre , elles font apparaître des valeurs négatives comme cela à lieu souvent avec les grandeurs partielles molaires.

Cette remarque nous amène à rappeler que les grandeurs partielles molaires ont une signification purement mathématique qui traduit seulement la variation d'une grandeur physique avec

TABLEAU XI

CONDUCTIVITES MOLAIRES

Isotherme à 750°C

Fraction molaire de KBr	CONDUCTIVITES MOLAIRES				
	Partielles		Effectives		Du mélange
	$\bar{\Lambda}_{LiBr}$	$\bar{\Lambda}_{KBr}$	Λ_{LiBr}	Λ_{KBr}	Λ
LiBr pur	207,7	- ∞	207,7	170,3	207,7
0,1	192,5	- 65,0	170,0	150,0	167,0
0,2	174,5	24,5	146,5	137,5	144,5
0,4	158,5	62,0	116,6	125,1	120,0
0,6	141,5	78,5	93,2	110,7	103,8
0,8	115,0	90,0	75,0	100,0	95,0
KBr pur	93,5	93,5	69,8	93,5	93,5

la composition ; elles ne représentent donc pas les grandeurs molaires effectives des constituants dans la solution.

Il faut noter toutefois que les quatre grandeurs $\bar{\Lambda}_1$, $\bar{\Lambda}_2$ Λ_1 et Λ_2 ne dépendent que du rapport N_1/N_2 et que par définition elles obéissent constamment à l'identité :

$$N_1 \bar{\Lambda}_1 + N_2 \bar{\Lambda}_2 \equiv N_1 \Lambda_1 + N_2 \Lambda_2$$

Il serait possible d'introduire la même distinction pour les autres grandeurs partielles thermodynamiques principalement dans les solutions non régulières : énergie libre partielle, entropie partielle et volume partiel molaire. Mais, dans ce dernier cas les

grandeurs molaires effectives des constituants ne peuvent pas être déterminées directement par des mesures physiques. A l'heure actuelle il semble que, grâce aux mesures de nombre de transport, les conductibilités électriques représentent le seul cas où l'on puisse établir une comparaison entre les grandeurs partielles molaires et les grandeurs molaires effectives.

b) Evolution des mobilités ioniques

Il est intéressant de constater le non-parallélisme des variations des vitesses de migration des différents ions présents dans le bain fondu. Un tel résultat est, en effet, en désaccord avec les modèles généralement admis qui établissent, pour un milieu donné, une relation simple entre la mobilité et le rayon ou la masse des particules en mouvement.

Nous pensons que cette observation ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir les interactions ioniques qui varieraient avec la composition du milieu, les variations n'étant pas identiques pour chacun des cations. Cette conception va être développée en étudiant l'évolution d'une autre propriété de transport : le coefficient de diffusion.

CHAPITRE III

MESURE DES COEFFICIENTS D'AUTO-DIFFUSION DANS DES BROMURES ALCALINS FONDUS

L'évolution non parallèle des mobilités électriques des différents cations en fonction de la composition montre l'insuffisance d'un modèle du type de Stokes qui relie la mobilité et le rayon ionique. Nous pensons à la suite d'un mécanisme proposé par Lantelme (45) que de telles variations sont dues à la présence de particules neutres, anion-cation, qui ne participent pas au transport du courant. Or, de tels groupements doivent contribuer au phénomène de diffusion et cette hypothèse laisse donc prévoir une évolution différente des mobilités et des coefficients de diffusion dans les mélanges ; la comparaison de ces deux grandeurs devrait permettre de connaître l'importance de ces associations.

Principe des mesures

Les coefficients d'auto-diffusion dans les bromures alcalins fondus ont été déterminés par la méthode du tube capillaire qui nous semble actuellement être la plus adaptée aux milieux fondus.

Un tube capillaire de section uniforme est rempli d'un mélange fondu marqué à l'aide d'un indicateur isotopique ; ce tube est ensuite plongé dans un bain non actif de même composition chimique que le sel du capillaire. La variation de concentration de l'indicateur au cours du temps permet de connaître le coefficient de diffusion D.

Soit ℓ la longueur du tube capillaire, C_o la concentration initiale de l'indicateur et C_t la concentration moyenne de l'indicateur dans le tube au bout de temps t ; le rapport $\gamma = C_t/C_o$,

nous permet de calculer le coefficient d'auto-diffusion D.

Il faut noter que si le bain contient lui-même une proportion C_n de l'isotope indicateur (exemple : fraction isotopique de l'élément naturel) le rapport γ doit être modifié. En considérant que C_n ne change pas pendant l'expérience à cause du grand volume du bain, γ devient alors :

$$\gamma = \frac{C_t - C_n}{C_o - C_n} \qquad [30]$$

Pour établir l'équation donnant les coefficients de diffusion les conditions aux limites dans cette méthode sont les suivantes :

$$C = C_o \text{ pour } x \leqslant \ell \text{ quand } t = 0$$

$C = 0$ (ou C_n) pour $\ell < x < 0$ pour toutes les valeurs de t. Dans ces conditions la solution à la loi de Fick est (72) :

$$\gamma = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{1}{(2n+1)^2} \exp. \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4 \ell^2} \right] \qquad [31]$$

lorsque t est suffisamment grand , cette série converge rapidement et, pour les valeurs $\gamma > 0,5$, l'équation [31] se simplifie et devient (73) :

$$D = 0,785 (1-\gamma)^2 \ell^2/t \qquad [32]$$

relation valable à 0,1 % près ; pour les valeurs de $\gamma < 0,4$ l'expression suivante (73), obtenue en prenant le premier terme de la série, est valable à 0,2 % près :

$$(D\pi^2 t/4\ell^2) = - \log_e(\pi^2 \gamma/8) \qquad [33]$$

Ces équations ont été utilisées pour les calculs de D dans notre travail.

La méthode du capillaire, utilisée la première fois par Anderson et Saddington (74) pour les solutions aqueuses, a été employée depuis par d'autres chercheurs aussi bien dans les solutions aqueuses (75) (76) que dans les sels fondus (77) (78) (45).

Cette méthode présente les avantages suivants :

a) Les dimensions des capillaires sont connues avec une bonne précision et il n'y a pas d'effet labyrinthe.

b) Les phénomènes parasites tels que le transport de matière par les courants de convection sont atténués en utilisant des capillaires de diamètre intérieur de l'ordre de 1 mm.

c) Le grand volume du bain permet d'avoir une température stable et uniforme.

Appareillage

Dans chaque expérience de diffusion nous avons utilisé six capillaires, d'un diamètre intérieur uniforme de 1 mm et d'environ 35 à 40 mm de longueur (Fig. 23). Ces capillaires sont placés symétriquement sur un support en graphite F fixé sur un tube central C auquel un moteur M peut imprimer un mouvement de rotation. Le sel marqué est placé dans le réservoir E. La température au voisinage des capillaires est mesurée avec une précision de $\pm$ 0,2°C au moyen d'un thermocouple T "Thermocoax" chromel-alumel qui peut coulisser dans le tube central C; la lecture est effectuée sur un potentiomètre MECI ESPM. L'appareil comporte un système de circulation de brome sec ou d'azote de manière à éviter toute décomposition du sel. Notons que la partie supérieure des capillaires est maintenue à une température supérieure de 1 à 2°C à celle de la partie inférieure de façon à créer un gradient de densité qui évite les courants de convection.

Nous avons utilisé un four B en silice transparente à double paroi, construit au Laboratoire.

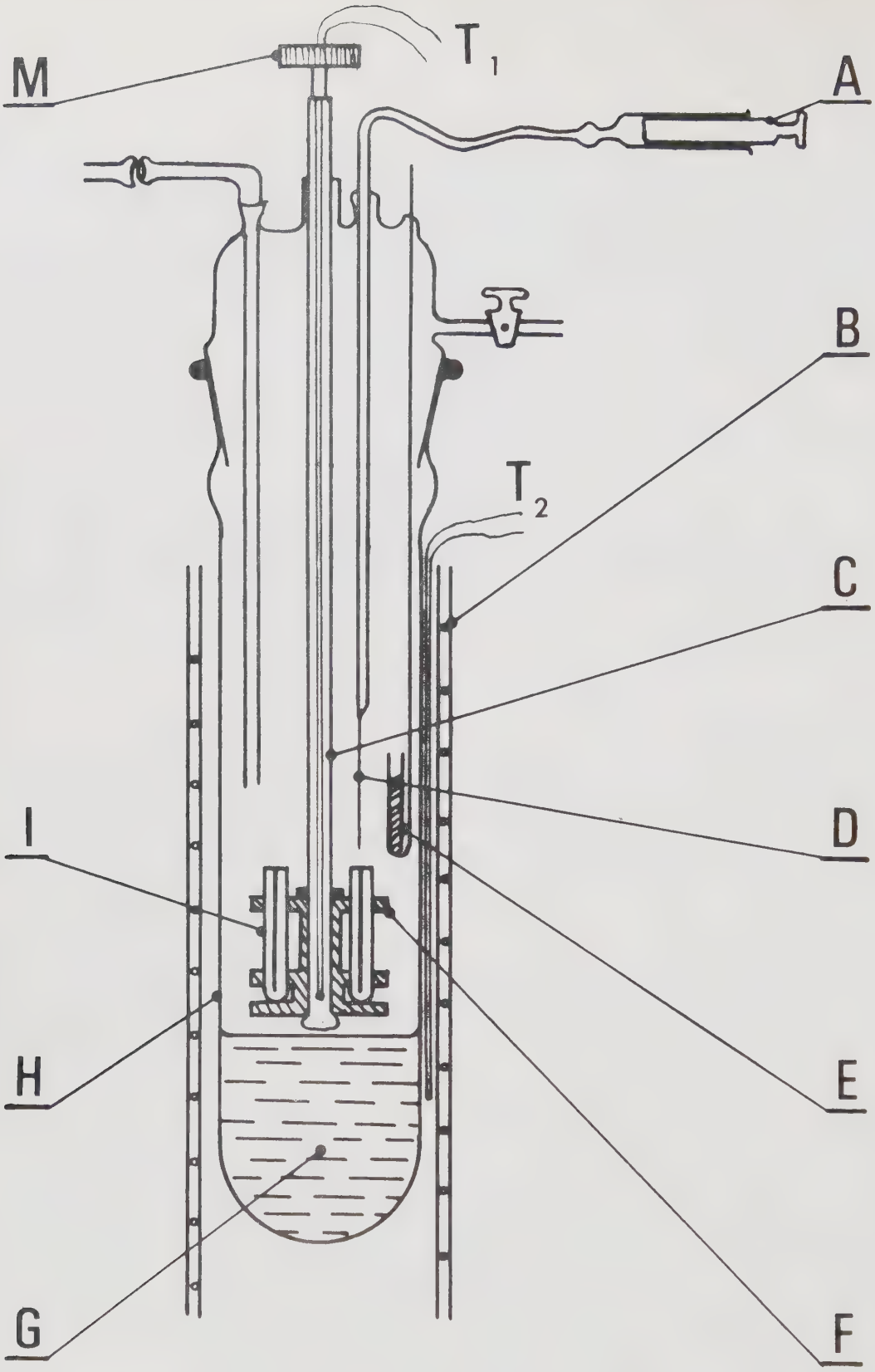


Fig. 23 - Appareil de mesure des coefficients de diffusion.

Produits utilisés

La préparation des isotopes ^{6}Li, ^{22}Na, ^{42}K, et ^{82}Br, est décrite en détail dans le chapitre précédent.

Méthode expérimentale

On introduit dans la cellule 300 g de sel que l'on sèche sous atmosphère de brome à une température inférieure au point de fusion, puis le sel est fondu et maintenu sous cette atmosphère pendant 24 heures pour dégazage. Pour le remplissage, les capillaires sont placés 1 cm au-dessus du niveau du bain fondu ; une quantité suffisante de sel actif est aspirée dansla pipette D qui est introduite dans le capillaire. Lorsque l'on utilise ^{82}Br comme traceur, les capillaires sont remplis sous atmosphère d'azote pour éviter l'échange isotopique du brome actif avec le brome inactif de l'atmosphère. Par la suite, les capillaires sont immergés lentement dans le bain et la diffusion se poursuit pendant plusieurs jours.

Lorsque l'expérience est terminée, les capillaires sont retirés lentement du bain ; en procédant ainsi, la partie supérieure se solidifie en premier. Quand les capillaires sont froids, leur paroi extérieure est lavée et leur contenu dissous dans de petites quantités d'eau distillée et analysé au compteur Geiger pour déterminer la radioactivité, et au spectromètre de masse pour la mesure du rapport isotopique du lithium.

Pendant l'expérience, le support des capillaires est animé d'un mouvement de rotation de 5 tours/mn, ce qui correspond à une vitesse linéaire de 5-6 mm/sec à l'orifice des capillaires. La durée de la diffusion pour chaque expérience, de l'ordre de 1 à 4 jours, est choisie de manière que la concentration finale de l'indicateur atteigne 30 à 40 % de sa valeur initiale.

Préparation et analyse des échantillons

Mesures de radioactivité

La solution obtenue à partir du contenu final de chaque capillaire est évaporée goutte par goutte sur un disque en papier de fibres de verre placé dans une capsule en aluminium jusqu'à obtention d'environ 20 mg de sel. Les échantillons riches en lithium étant fortement hygroscopiques, il est nécessaire de les peser immédiatement dès leur sortie de l'étuve à 150°C. La reproductibilité des pesées est de $\pm$ 0,04 mg. Chaque disque ainsi préparé est recouvert d'un adhésif imperméable, afin de le protéger de l'humidité pendant le comptage radioactif. Nous avons vérifié que l'épaisseur était suffisamment constante et avait le même effet d'absorption du rayonnement pour tous les échantillons.

Dans un échantillon contenant à la fois ^{42}K et ^{82}Br, la radioactivité est mesurée à deux reprises en laissant entre chaque série de mesures un intervalle de quatre jours. Au bout de ce temps ^{42}K, qui a une période relativement courte de 12,5 h, a décru de manière pratiquement totale et l'activité est principalement due au ^{82}Br. Soient a et b, les activités aux temps t et t', les équations de décroissance du système peuvent s'écrire ;

$$a = {}^{42}K \exp.(-\lambda_1 t) + {}^{82}Br \exp.(-\lambda_2 t)$$
$$b = {}^{42}K \exp.(-\lambda_1 t') + {}^{82}Br \exp.(-\lambda_2 t') \qquad [34]$$

En réalité pour diminuer les erreurs statistiques nous avons effectué quatre mesures pour chaque série et, à l'aide d'une calculatrice CAB 500, nous avons résolu les équations suivantes qui donnent les activités du ^{42}K et ^{82}Br au temps t = 0 arbitrairement choisi :

$$A = \sum_{1}^{4} a_i = {}^{42}K \sum_{1}^{4} \exp.\ (-\lambda_1 t_i) + {}^{82}Br \sum_{1}^{4} \exp.\ (-\lambda_2 t_i)$$

$$B = \sum_{1}^{4} b_i = {}^{42}K \sum_{1}^{4} \exp.\ (-\lambda_1 t'_i) + {}^{82}Br \sum_{1}^{4} \exp.\ (-\lambda_2 t'_i) \qquad [35]$$

Précision des mesures

La précision des mesures par la méthode du capillaire dépend des erreurs dues aux facteurs suivants:

a) Diffusion dans la masse du capillaire

Il est toujours possible qu'au cours des expériences des ions métalliques alcalins ^{6}Li et ^{22}Na diffusent dans la masse du capillaire ; il peut se produire par exemple un échange avec les ions sodium du verre.

Pour étudier ce problème, nous avons effectué les expériences préliminaires suivantes. Trois capillaires très longs sont remplis sur 4,5 cm d'un mélange eutectique LiBr-KBr dont on connaît avec précision l'activité spécifique en ^{22}Na et la teneur en ^{6}Li. Les capillaires sont ensuite plongés dans le bain d'eutectique inactif à 750°C, leur extremité supérieure se trouvant dans la partie froide de l'appareil. Après quelques jours d'immersion on procède à la mesure de la teneur isotopique du sel intérieur. Le tableau ci-après montre que la teneur en ^{6}Li diminue de 1 à 2 % par rapport à sa valeur initiale, tandis que dans le cas du ^{22}Na la teneur croît légèrement. Ce résultat peut être attribué à une légère sublimation du lithium qui augmente l'activité spécifique apparente du ^{22}Na. Ces variations sont du même ordre que la précision des analyses en sorte que nous pouvons admettre une incertitude globale sur la valeur de γ voisin de 1 à 2 %.

TABLEAU XII

Temps d'immersion	^{6}Li C_f/C_o	^{22}Na C_f/C_o
24 h	0,99	0,99
48 h	0,98	1,02
72 h	0,98	1,02

b) Erreur sur la mesure des activités

Nous avons déterminé l'incertitude sur les résultats de comptage de radioactivité à l'aide d'une source étalon d'oxyde d'uranium ; l'expérience montre que pour nos taux de comptage l'erreur statistique est de $\pm$ 0,5 %, ce qui entraîne une imprécision de 1 % dans les valeurs de γ.

c) Erreur due à l'auto-absorption du rayonnement

L'énergie des particules β émises par ^{22}Na et ^{82}Br étant relativement faible, l'activité n'est pas exactement proportionnelle à la quantité de matière, car une partie du rayonnement est absorbée par la matière même de l'échantillon. Dans notre cas, l'évaporation sur support poreux nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité de la géométrie de nos échantillons et seule la variation du poids de l'échantillon peut introduire des erreurs d'auto-absorption. Dans nos mesures d'activité, nous avons examiné l'influence des variations de poids sur l'activité spécifique apparente de ^{42}K et ^{82}Br. Soit A_p l'activité d'un échantillon de poids P ; l'activité standard A_{20} rapportée à un poids de 20 mg est calculée par les relations suivantes établies expérimentalement :

pour ^{82}Br $\quad A_{20} = A_p \left[1 + 0{,}018\ (p-20)\right]$

pour ^{22}Na $\quad A_{20} = A_p \left[1 + 0{,}007\ (p-20)\right]$

L'erreur totale sur les mesures d'activité finale A_f, comprenant l'erreur statistique de comptage et l'erreur de pesée, est de $\pm$ 1,5 % pour chaque échantillon et la précision sur l'activité spécifique initiale A_o, qui est une moyenne prise sur la mesure de 8 à 10 échantillons, est de l'ordre de 1 %. La précision sur $\gamma = A_f/A_o$ à partir des mesures de radioactivité est donc $\pm$ 2,5 %

d) Précision des analyses des rapports isotopiques

Dans nos expériences la valeur de γ pour l'isotope stable ^6Li est donnée par la relation [30] , dans laquelle chaque terme de concentration pour ^6Li est une fonction du rapport isotopique $r = {}^7Li/{}^6Li$; par suite, la précision sur γ dépend de la précision des mesures des rapports correspondants r, r_o et r_n. Tous ces rapports sont déterminés par spectrométrie de masse à $\pm$ 1,5 % près et le calcul d'erreur pour nos résultats montre que γ est connu avec une précision de $\pm$ 2,5 %.

e) Erreur sur les conditions aux limites

Dans la méthode du capillaire, des erreurs importantes peuvent provenir du mode d'agitation du bain dans lequel s'effectue la diffusion (76). Si le bain n'est pas agité, un nuage d'ions peut avoir tendance à s'accumuler à l'orifice du capillaire de telle sorte que la condition aux limites $c = 0$ ou $c = c_n$ pour $\ell < x$ n'est pas remplie ; d'autre part une agitation mécanique peut créer une turbulence à l'orifice du capillaire de sorte que la longueur effective sur laquelle a lieu la diffusion diffère de la longueur géométrique.

$$\ell_{eff.} = \ell_{géom.} - \Delta\ell$$

Pour éviter un effet d'accumulation Mills (76) recommande des vitesses linéaires de déplacement des capillaires de 1 à

3 mm/sec tandis que Bockris et coll. (57) trouvent que si l'on maintient une vitesse d'agitation de 4 à 50 rotations/mn, soit une vitesse linéaire correspondante de 2 à 30 mm/sec, la valeur de D est indépendante des effets d'accumulation et de $\Delta\ell$. Dans notre cas, nous avons vérifié qu'une vitesse linéaire de 2 à 10 mm/sec était suffisante pour éviter ces effets si la durée de l'expérience est suffisamment longue. D'ailleurs, ces études montrent qu'il existe une certaine vitesse de rotation optimum pour laquelle les effets d'accumulation et de $\Delta\ell$ s'équilibrent.

D'autre part, au cours de l'immersion, de la matière peut être mécaniquement extraite du capillaire ; un phénomène analogue se produit à la sortie des capillaires hors du bain fondu, ce qui conduit à des valeurs de D trop élevées (79) (80) (81). On tient compte de cette erreur systématique en effectuant des expériences au temps zéro, d'une durée d'une minute pour chaque système.

Nous avons estimé alors l'erreur sur les conditions aux limites à $\pm$ 0,6 %.

Précision sur les mesures des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion D est déduit des mesures effectuées sur six capillaires dans chaque expérience ; l'erreur sur cette valeur est de l'ordre de $\pm$ 4 % ; cette évaluation tient compte de la mesure de la longueur du capillaire, de la précision sur la température et des erreurs sur les conditions aux limites ainsi que sur les mesures d'activité.

Signalons également que notre technique de mesure simultanée des coefficients de diffusion permet de comparer avec une grande précision le comportement des différents ions car, dans ce cas, un grand nombre de risques d'erreurs tels que ceux sur la longueur des capillaires ou la température s'élimine pratiquement.

Résultats expérimentaux et conclusion

Les résultats obtenus pour les coefficients de diffusion des ions Li^+, Na^+, K^+ et Br^-, en fonction de la température et de la composition dans les mélanges binaires de LiBr-KBr, sont rassemblés dans le tableau XIII. Dans tout l'intervalle de concentration les coefficients de diffusion de ces ions décroissent dans l'ordre $D_{Li} > D_{Na} > D_K > D_{Br}$. D'autre part, tous les coefficients de diffusion augmentent lorsque la composition varie de KBr pur à LiBr pur ; cette augmentation est d'ailleurs plus sensible pour le lithium et le sodium que pour le potassium ou le brome (Fig. 24).

TABLEAU XIII

COEFFICIENTS DE DIFFUSION EXPERIMENTAUX

Système KBr-LiBr

Composition pondérale	°C	Coefficients de diffusion			
		D_{Li} x 10^5 cm^2/sec	D_{Na} x 10^5 cm^2/sec	D_K x 10^5 cm^2/sec	D_{Br} x 10^5 cm^2/sec
LiBr 4 % KBr 96 %	750	6,86	6,55	6,31	5,62
LiBr 24,5 % KBr 75,5 %	659	5,74	-	4,90	4,44
	736	6,95	-	-	4,93
	759	7,88	-	6,30	5,87
LiBr 36 % KBr 64 %	555	4,22	-	-	2,74
	557	4,31	-	3,91	2,75

suite du tableau XIII p. 77

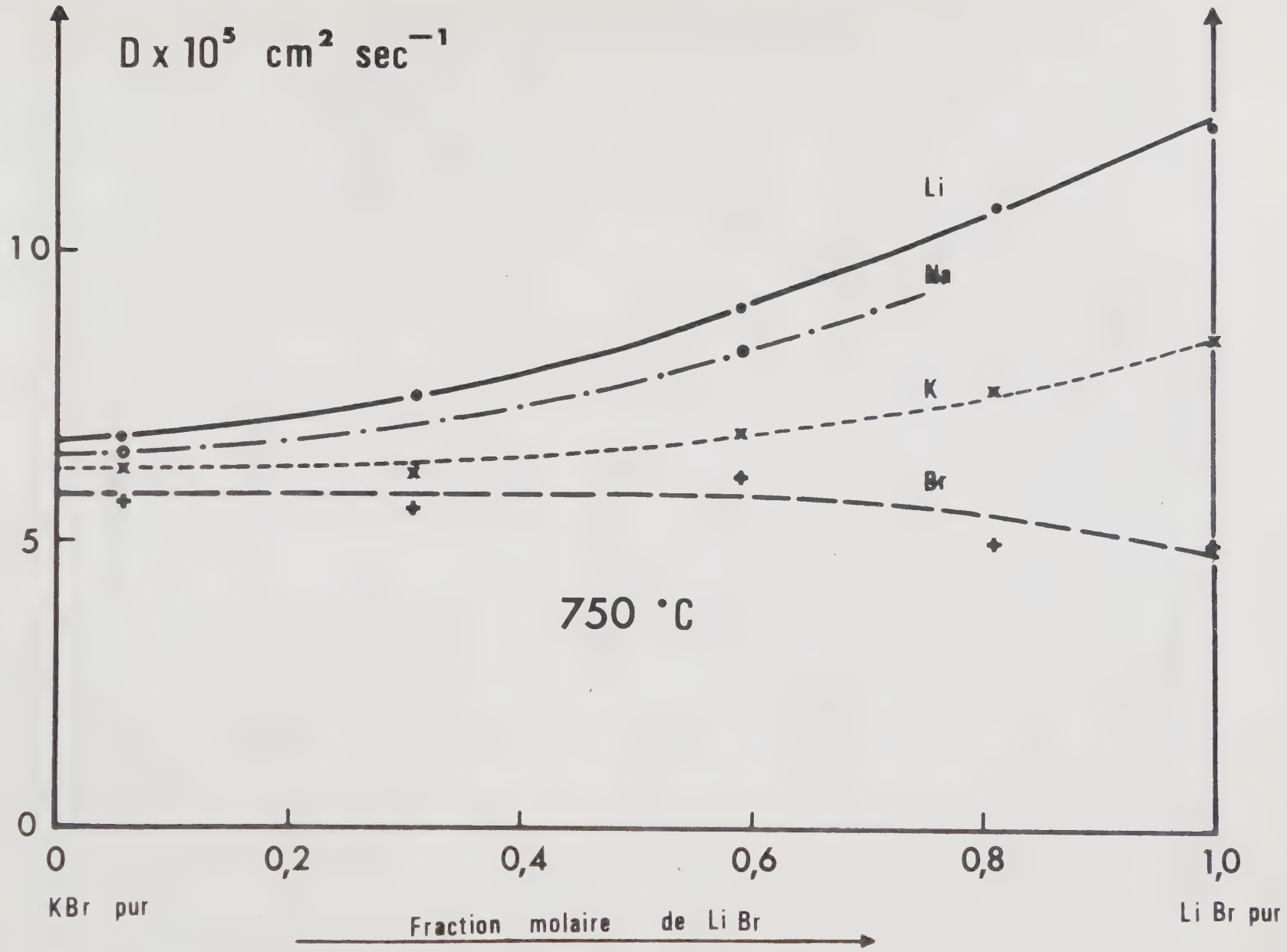


Fig. 24 - Coefficients de diffusion dans les mélanges KBr-LiBr.

TABLEAU XIII(Suite)

Composition pondérale	°C	$D_{Li} \times 10^5$ cm^2/sec	$D_{Na} \times 10^5$ cm^2/sec	$D_K \times 10^5$ cm^2/sec	$D_{Br} \times 10^5$ cm^2/sec
LiBr 51,5 % KBr 48,5 %	360	1,91	-	1,16	-
	363	1,80	1,72	0,98	0,999
	401	2,64	2,42	1,82	1,28
	456	3,21	2,75	2,17	1,80
	507	4,12	3,83	3,07	2,40
	548	4,62	4,25	3,12	-
	554	5,36	-	3,31	3,11
	642	6,60	5,85	4,91	-
	655	7,39	-	5,37	4,47
	761	9,51	8,70	6,76	6,31
LiBr 76 % KBr 24 %	496	5,22	4,4	3,38	-
	535	5,89	-	2,92	2,46
	643	8,72	-	4,33	3,57
	747	10,10	-	8,44	5,50
LiBr 99 % KBr 1 %	566	8,54	6,81	4,93	-
	571	8,85	-	5,07	3,24
	669	10,50	-	6,80	3,80
	750	12,13	-	8,50	5,00

Les variations en fonction de la température nous permettent de calculer l'énergie d'activation de diffusion W_D des différents ions ; en particulier, dans le mélange eutectique où nous avons effectué des mesures dans un large intervalle de température de 360° à 760°C, nous avons pu calculer ces énergies avec une bonne précision : les valeurs portées dans le tableau XIV indiquent que ces énergies sont du même ordre

de grandeur ; un tel résultat paraît d'ailleurs assez général en milieu fondu (82) bien que les dimensions des ions considérés varient d'une manière importante.

TABLEAU XIV

ENERGIES D'ACTIVATION DE DIFFUSION

Système : LiBr-KBr eutectique

Ion	W_D Kcal./mole
Li^+	5,2
Na^+	5,3
K^+	6,0
Br^-	6,2

Notons cependant une légère augmentation de l'énergie d'activation $W_{Li} < W_{Na} < W_K < W_{Br}$. Or, comme d'autre part c'est l'ion le plus petit qui diffuse le plus rapidement, ce résultat montre que plus la température s'accroît, plus les coefficients de diffusion ont tendance à se rapprocher. Cependant, le résultat essentiel de ces déterminations est que pour tous les ions dans nos mélanges les variations de D sont sensiblement parallèles : le rapport des coefficients de diffusion varie peu en fonction de la concentration.

Cette conclusion est contraire à ce que laissaient attendre les expériences d'électromigration : il n'existe pas dans le cas des diffusions de renversement des mobilités des cations de part et d'autre d'une composition critique. Pour expliquer ces divergences il est logique de supposer que les mécanismes des transports ioniques sont différents suivant qu'il s'agit de déplacement sous l'action d'un champ électrique ou de diffusion

due à l'agitation thermique seule. Il semble en effet que les perturbations provoquées par les fortes interactions électrostatiques anion-cation influencent principalement les mobilités électriques des ions, d'une part en modifiant l'ordre prévu par le modèle Stokes et d'autre part en introduisant d'importantes déviations à la linéarité dans les mélanges, contrairement à ce que l'on observe pour les diffusions.

A la suite de ces résultats expérimentaux nous nous proposons de développer un modèle de structure des milieux liquides ioniques qui puisse décrire d'une manière simple les mécanismes de transport ionique.

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRETATION

DU MECANISME DES TRANSPORTS IONIQUES

Associations ioniques

L'ensemble des expériences que nous avons entreprises dans des systèmes d'halogénures alcalins LiBr-KBr permet de connaître, d'une manière complète, dans tout l'intervalle de concentration et à différentes températures, le comportement de tous les ions constituant ces mélanges tant sous l'action d'un champ électrique que sous l'action de l'agitation thermique seule. Les résultats de cette étude, que nous avons exposés au cours des trois chapitres précédents, sont à rapprocher de ceux obtenus dans les nitrates alcalins (45) où des phénomènes semblables d'inversion des mobilités électriques ont été observés ; cependant, dans le cas des nitrates, ces phénomènes inattendus pouvaient être attribués à des perturbations provoquées par l'anion complexe NO_3^- ; or, nos expériences montrent qu'il n'en est rien ; dans des sels simples, tels que les halogénures alcalins, nous retrouvons d'une manière encore plus accentuée ces variations anormales de la mobilité électrique et nous pensons que ces comportements sont la conséquence très générale des interactions fortes qui caractérisent l'état ionique liquide ; sous l'action de ces forces, chaque ion tend à s'entourer d'une atmosphère d'ions de signe opposé.

Cette notion d'atmosphère ionique à tout d'abord été utilisée par Debye et Hückel (83) pour décrire les solutions très diluées. Des hypothèses plus en accord avec notre conception

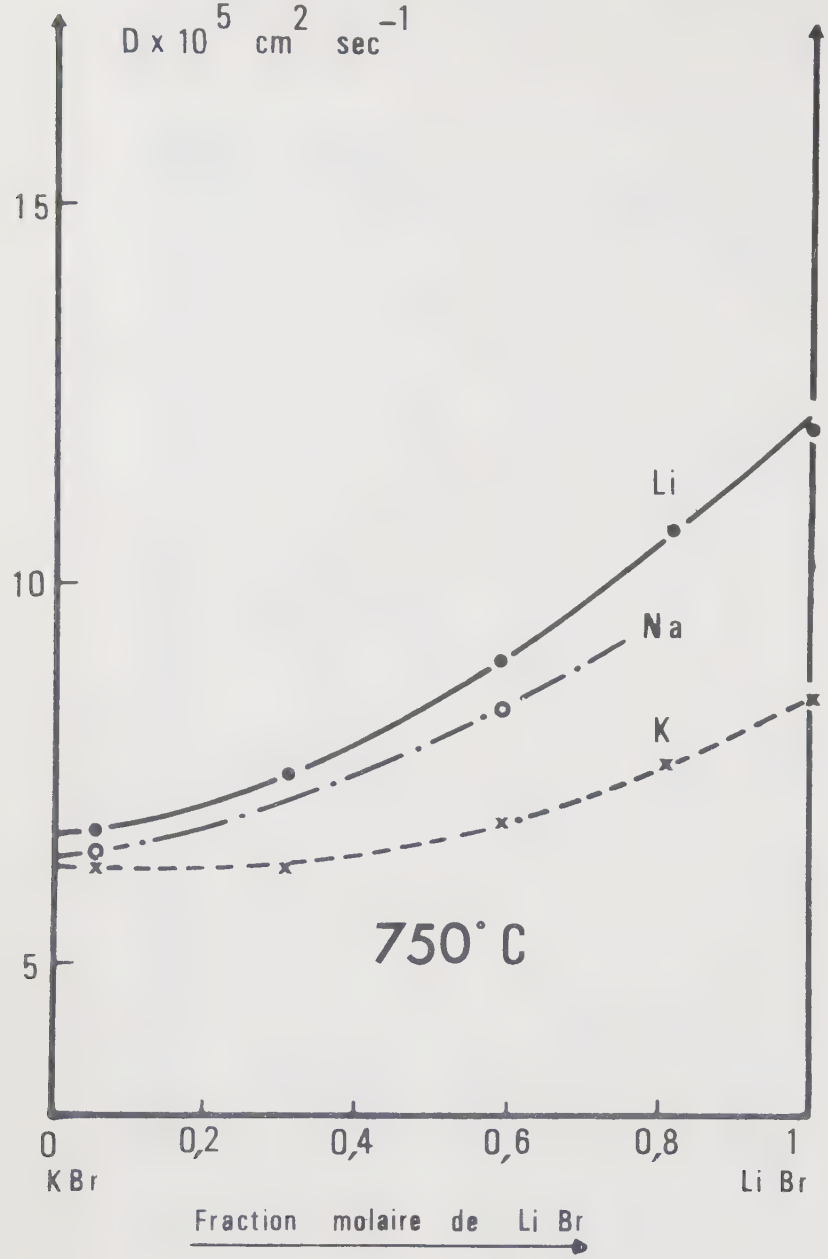
ont été par la suite émises par Bjerrum (84) qui a montré que lorsque la distance entre deux ions de charge e était inférieure à une valeur critique $d_c = e^2/2\varepsilon kT$ ces deux ions formaient une paire neutre (ε, k et T représentant respectivement la constante diélectrique du milieu, la constante de Boltzmann et la température). Une telle hypothèse rend d'ailleurs parfaitement compte des propriétés des solutions moyennement concentrées.

Nous pensons que de telles associations peuvent également être invoquées pour décrire les phénomènes de transport en milieu fondu. Cependant l'application directe des idées de Bjerrum aux sels fondus est très délicate car il est nécessaire de tenir compte, dans le calcul de l'énergie de formation d'une paire, des interactions avec les ions proches voisins. En d'autres termes, si l'énergie de formation d'un groupe LiBr isolé est d'environ 100 k.calories lorsque l'on considère les ions situés initialement à l'infini, il est impossible, en milieu fondu, de calculer l'énergie d'une telle association, n'ayant actuellement aucun renseignement précis sur les positions initiales et finales au cours de la formation d'une paire. Notons cependant que les expériences de diffraction des rayons X indiquent une légère diminution de la distance moyenne anion-cation à la fusion (61), mais ces résultats sont trop imprécis pour permettre un développement quantitatif.

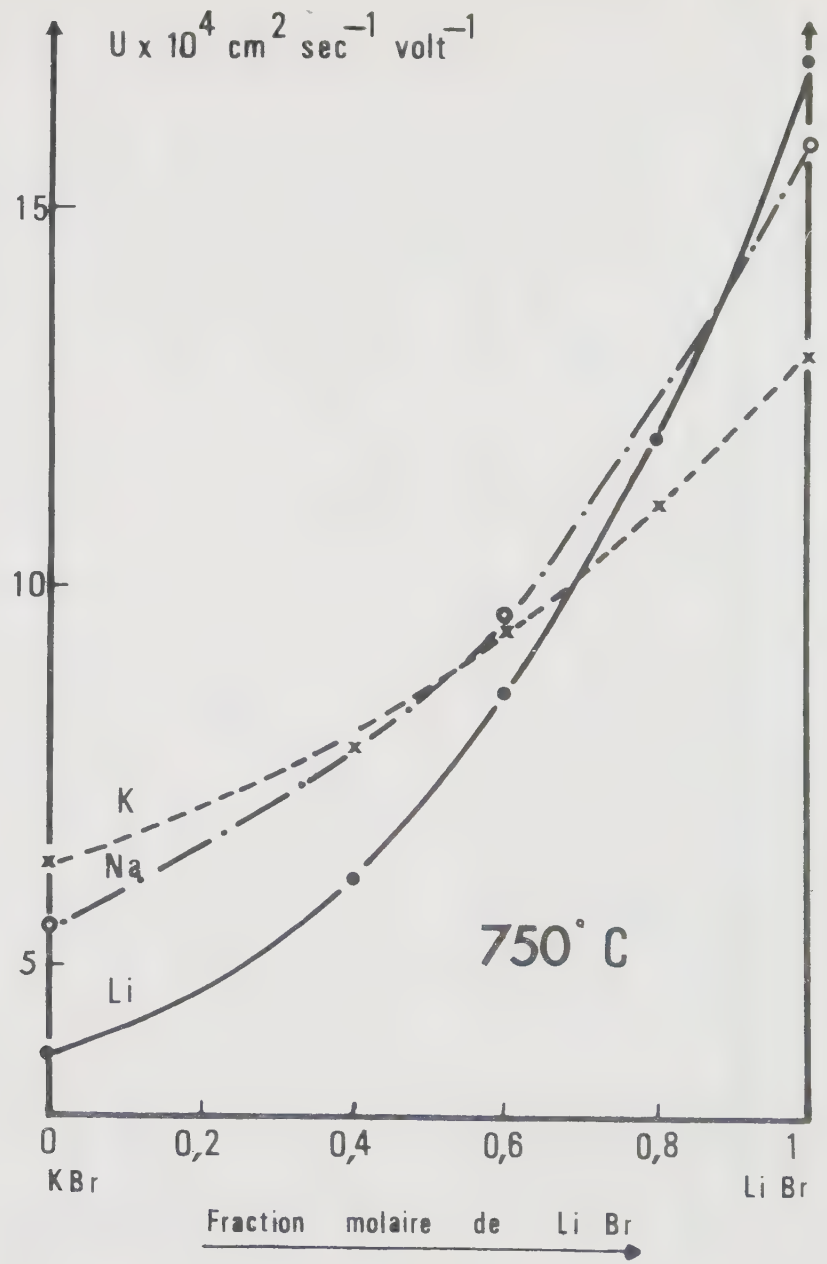
Aussi, nous nous proposons de faire appel à nos expériences pour préciser ces hypothèses. Nous allons tout d'abord montrer que les résultats que nous avons obtenus confirment l'existence des déplacements polyioniques en milieu fondu, puis nous montrerons que l'ensemble de nos mesures permet de préciser la nature et l'importance de ces associations.

Modèle des déplacements polyioniques

L'étude des propriétés de transport ionique dans le système LiBr-KBr a mis en évidence trois résultats qui nous paraissent



DIFFUSION



MOBILITE ELECTRIQUE

Fig.25

particulièrement caractéristiques du comportement des milieux ioniques liquides.

a) L'évolution des grandeurs expérimentales en fonction de la composition n'est en général pas linéaire; ces déviations sont très nettes dans le cas des conductibilités électriques où les écarts à la linéarité atteignent 24 %.

b) D'autre part les mobilités relatives de chacun des ions constituant nos mélanges ne sont pas constantes contrairement à la règle des rayons ioniques dont même les déductions qualitatives ne sont pas respectées : le lithium est tantôt moins mobile que le sodium ou le potassium, tantôt plus mobile. Ces renversements sont provoqués non seulement par une variation de la composition mais également par une variation de la température.

c) Enfin, il faut noter que, contrairement à l'équation de Nernst-Einstein, les coefficients de diffusion ne peuvent pas être déduits des mobilités électriques par une relation simple ; les divergences entre ces deux grandeurs sont très importantes. Tout d'abord, comme le montrent les courbes de la figure 25, les mobilités électriques augmentent beaucoup plus rapidement que les coefficients de diffusion lorsque la composition varie de KBr vers LiBr pur ; d'autre part, les coefficients de diffusion se classent toujours dans l'ordre inverse des rayons ioniques et ne présentent pas de renversement en fonction de la composition ou de la température.

Ces comportements sont qualitativement semblables à ceux déjà observés dans le cas des bains de nitrates alcalins et nous pensons que les perturbations constatées sont essentiellement provoquées par l'attraction électrostatique anion-cation.

Les valeurs du rapport D/u que nous avons portées sur la figure 26 confirment d'une manière plus précise encore l'hypothèse des déplacements associés ; en effet bien que les relations existant entre D et u semblent tout d'abord assez anarchiques,

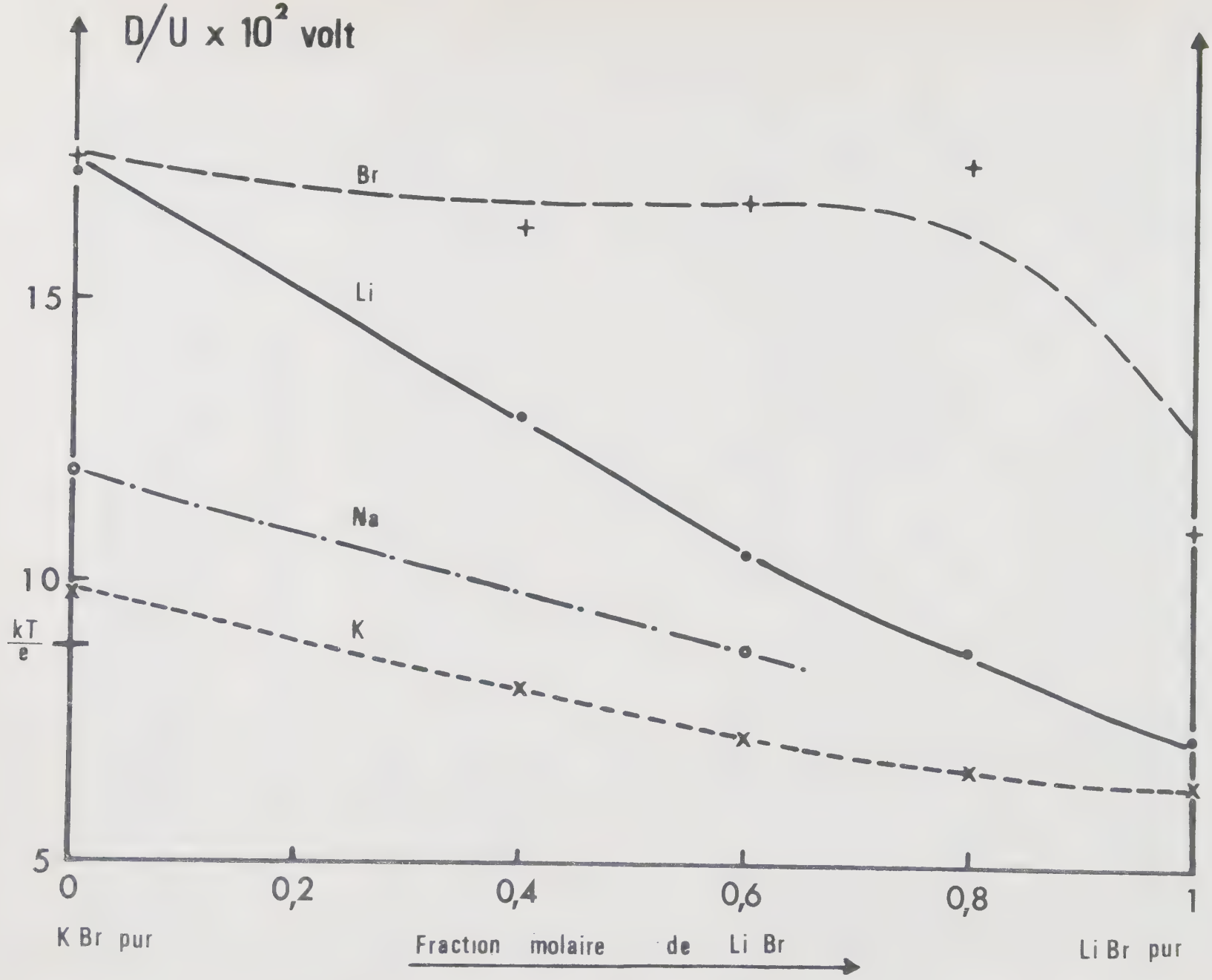


Fig. 26 - Evolution du rapport des coefficients de diffusion et des mobilités électriques des ions Li^+, Na^+, K^+ et Br^- dans les systèmes KBr-LiBr à 750°C.

nous constatons qu'une certaine régularité apparaît lorsque l'on considère le rapport D/u : dans tous les mélanges à toute température les valeurs trouvées pour l'ion lithium sont toujours supérieures à celles des ions Na et K :

$$(D/u)_{Li} > (D/u)_{Na} > (D/u)_{K}.$$

Ces résultats nous conduisent à admettre que les interactions entre ions sont suffisamment fortes pour donner naissance à des déplacements associés anion-cation.

Dans un sel AC par exemple, un cation C peut s'entourer d'un ou plusieurs anions A ou inversement suivant des équilibres statistiques :

$$C^+ + nA^- \rightleftarrows (A_n\ C)^{(n-1)^-}$$

$$n'C^+ + A^- \rightleftarrows (A\ C_{n'})^{(n'-1)^+} \qquad [36]$$

de tels groupements peuvent diffuser sous l'action de l'agitation thermique mais leur mobilité peut s'annuler ou même changer de signe suivant la valeur de n ce qui rend compte du non-parallélisme observé entre les variations des coefficients de diffusion et des mobilités électriques. Les ions K^+ se trouvent libérés de leurs associations avec les anions Br^- lorsque la teneur en LiBr augmente : cet effet explique que pour une température donnée on observe pour tous les cations une diminution du rapport D/u lorsque la composition varie de KBr vers LiBr.

Nous constatons que les prévisions déduites du modèle des déplacements polyioniques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, et nous nous proposons maintenant de calculer à partir de nos expériences la proportion des divers groupements présents dans le bain fondu.

D'après nos hypothèses les grandeurs expérimentales sont la résultante de la participation des diverses particules en mouvement dans le liquide ; par exemple, pour un ion i, on peut écrire :

$$\begin{aligned} D_i &= \sum x_j n_j \overset{*}{D}_j + \sum x_k n_k \overset{*}{D}_k \\ u_i &= \sum x_j n_j \overset{*}{u}_j \end{aligned} \qquad [37]$$

D_i et u_i représentent le coefficient de diffusion et la mobilité électrique de l'élément i, x_j la proportion des particules chargées j contenant n_j ions j; $\overset{*}{D}_j$ et $\overset{*}{u}_j$ sont respectivement le coefficient de diffusion et la mobilité propres de ces particules j ; les mêmes notations sont employées pour les particules neutres k qui n'interviennent pas en migration.

Cette représentation très générale introduit donc un grand nombre d'inconnues qu'il n'est pas possible de calculer directement à partir de nos résultats expérimentaux. Cependant, l'étude des bains de nitrates alcalins a montré qu'il était possible de se limiter à des représentations plus simples : les processus de transport sont en général parfaitement décrits en considérant principalement trois types de particules à savoir les ions libres, les groupes neutres $(AC)^\circ$ et des groupes chargés tels que $(AC_2)^+$. Si x_A, x_C, x_{AC} et x_{AC_2} représentent la proportion de ces diverses particules, le système d'équations précédent devient :

$$\begin{aligned} D_A &= x_A \overset{*}{D}_A + x_{AC} \overset{*}{D}_{AC} + x_{AC_2} \overset{*}{D}_{AC_2} \\ u_A &= x_A \overset{*}{u}_A \qquad\qquad - x_{AC_2} \overset{*}{u}_{AC_2} \\ D_C &= x_C \overset{*}{D}_C + x_{AC} \overset{*}{D}_{AC} + 2\, x_{AC_2} \overset{*}{D}_{AC_2} \\ u_C &= x_C \overset{*}{u}_C \qquad\qquad + 2\, x_{AC_2} \overset{*}{u}_{AC_2} \end{aligned} \qquad [38]$$

avec d'autre part :

et
$$x_A + x_{AC} + x_{AC_2} = 1$$
$$x_C + x_{AC} + 2\,x_{AC_2} = 1 \qquad [39]$$

La considération des grandeurs propres à chacune des différentes particules permet donc de nous affranchir des perturbations provoquées par l'attraction électrostatique qui se traduit dans notre modèle par l'introduction des groupes d'ions.

Dans ce cas, si l'on considère le mouvement des particules comme étant parfaitement aléatoire, les grandeurs propres D^* et u^* sont reliées par l'équation de Nernst-Einstein $D^*/u^* = kT/e$. Or, les expériences de diffraction des rayons X (85) (86) ou des neutrons (87) ont montré qu'il existait dans le bain fondu un ordre quasi-cristallin s'étendant sur des distances de quelques diamètres atomiques et que dans leur mouvement les ions rencontrent une structure analogue à celle des solides ; ceci nous amène à envisager un mécanisme lacunaire pour le déplacement des particules. Dans ce cas, comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant, il est nécessaire d'introduire un facteur de corrélation dans la formule de Nernst-Einstein conformément à la théorie développée par Bardeen et Herring (88) puis par Lidiard (89) pour décrire la diffusion des atomes dans les solides cristallisés.

Effet de corrélation en diffusion

Dans un réseau cristallin AB, il est possible de calculer le coefficient de diffusion D d'un atome si l'on connait la fréquence Γ de saut et la distance d parcourue à chaque saut : $D = \frac{1}{6}\,\Gamma\,d^2$. La présence de lacunes perturbe ces déductions car après avoir effectué un saut l'atome possède une certaine probabilité de revenir à sa place initiale : considérons deux sites voisins B et A occupés respectivement par une lacune et un atome marqué M (Fig. 27). Si M saute en B,

la lacune se trouve en A et il y a donc une certaine probabilité pour que le saut suivant ramène l'atome M en A. Mais la lacune peut sauter dans n'importe lequel des n sites voisins. Il y a donc une chance sur n qu'elle saute en B, c'est-à-dire que le second saut de l'atome marqué annule le premier. Sur N sauts successifs il y aura N/n paires de sauts effectuées pour rien ; il reste donc N(1-2/n) sauts effectifs. La quantité f = 1-2/n est appelé facteur de corrélation, n représente le nombre de coordination. La fréquence réelle des sauts intervenant dans la diffusion est $f\Gamma$. Dans une structure cubique à faces centrées où n = 12, on obtient f = 0,83. Ce calcul est approximatif, car il faut également considérer qu'après p sauts la lacune peut se retrouver en sa position initiale, ce qui augmente la probabilité des sauts "corrélés" et a pour conséquence de diminuer la valeur de f. Des évaluations précises ont été faites par Compaan et Haven (90) qui indiquent la valeur f = 0,78.

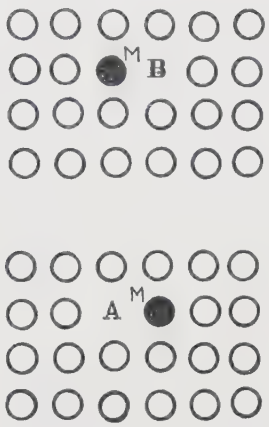


Fig. 27

D'autre part un tel mécanisme n'intervient pas lors de la mobilité électrique ; en effet dans ce cas les sauts sont provoqués par l'action du champ électrique dans une direction bien définie excluant toute possibilité de retour de l'ion, du moins en ce qui concerne sa participation au transport du courant.

La considération des effets de corrélation conduit donc à écrire la relation d'Einstein sous la forme $D/u = f.kT/e$ qui indique que les valeurs de D/u sont inférieures à la valeur

théorique kT/e. Or, une telle conclusion est également tout à fait conforme à nos résultats expérimentaux ; nous avons indiqué, à la suite de notre hypothèse des déplacements polyioniques, que la proportion d'associations diminuait notablement lorsque le milieu s'enrichit en LiBr ; c'est donc dans ce sel pur que les données expérimentales seront les plus proches des valeurs propres aux ions libres, donc les plus aptes à montrer l'influence des effets de corrélation : nous constatons effectivement que les rapports expérimentaux D/u sont dans tous les cas assez notablement inférieurs à la valeur kT/e prévue par la relation d'Einstein dans LiBr pur. Nous nous trouvons donc en présence de deux mécanismes : d'une part le phénomène de corrélation qui se traduit, dans les sels riches en LiBr, par une diminution des coefficients de diffusion et rend compte des valeurs de D/u inférieures à kT/e, et d'autre part les associations ioniques qui, lorsque la concentration en KBr augmente, provoquent une diminution sensible de la mobilité u ; ce dernier phénomène devient rapidement prépondérant, masquant l'effet de corrélation ; les valeurs du rapport D/u sont alors supérieures à celles prévues par la relation de Nernst-Einstein.

La compétition entre ces deux mécanismes indique que pour une certaine composition l'équation d'Einstein sera parfaitement vérifiée en lui appliquant directement les valeurs expérimentales ; nos mesures sont tout à fait en accord avec cette conclusion comme l'indiquent les courbes de la figure 26 (voir p. 85)

A la suite de ces résultats nous pensons donc que l'équation de Nernst-Einstein est parfaitement valable en milieu fondu à condition de l'appliquer uniquement pour décrire le mouvement d'un même type de particules et d'introduire un facteur de corrélation pour tenir compte des déplacements lacunaires.

Calcul des associations ioniques

Les hypothèses précédentes concernant la validité de l'équation d'Einstein nous permettent de compléter le système d'équation [38] [39] en établissant entre les mobilités intrinsèques de chaque particule les relations suivantes :

$$D^*_A = u^*_A . f.kT/e \qquad D^*_C = u^*_C . f.kT/e$$
$$D^*_{AC_2} = u^*_{AC_2} f.kT/e \qquad [40]$$

En outre, il a été montré, dans une étude précédente, que les coefficients de diffusion des groupes $(AC)^\circ$ et $(AC_2)^+$ sont peu différents du coefficient D_A de l'anion libre ; ceci est attribué au volume important occupé par l'anion Br^- par rapport aux cations; une petite correction peut être effectuée et l'on admet en général pour un groupe $(AC_n)^{(n-1)+}$ les formules $D^*_{AC_n}/D^*_A = r_A/(r_A+nr_c/6)$. Il convient de remarquer qu'une erreur sur cette estimation ne modifie pratiquement pas nos calculs.

Il devient ainsi possible de résoudre complètement le système formé par les équations [38],[39] et [40] relatives à un sel pur et de donner de ce fait une description du mécanisme des déplacements polyioniques. Les résultats sont portés sur le tableau XV où nous avons indiqué les coefficients de diffusion et les mobilités des différentes particules ainsi que leur proportion.

Remarquons que les valeurs de D^* et u^* relatives aux ions libres sont toujours supérieures aux valeurs expérimentales correspondantes, cet écart étant plus accentué en migration qu'en diffusion ; cette dissymétrie est introduite par la présence des groupes neutres qui ne participent pas au transport du courant.

Ces résultats montrent donc qu'il est possible d'atteindre directement les mobilités intrinsèques des différentes particules et ce sont ces grandeurs qu'il faut considérer si l'on

cherche à établir une relation entre les mobilités et les caractéristiques ioniques ; en particulier différents auteurs (91) (92) ont essayé de décrire le mouvement des ions à partir d'un modèle de Stokes, dont Collins et Raffel (93) ont montré d'une manière théorique la validité. Dans nos milieux une telle hypothèse conduit à admettre que le rapport des coefficients de diffusion de deux ions est constant et inversement proportionnel au rayon ionique, soit par exemple :

$$\frac{D^*_{Li}}{D^*_{Br}} = \frac{r_{Br}}{r_{Li}} = \frac{1,95}{0,60} = 3,25 \text{ et } \frac{D^*_{K}}{D^*_{Br}} = \frac{r_{Br}}{r_{K}} = \frac{1,95}{1,33} = 1,46.$$

Or, à 750°C, les valeurs obtenues pour ces deux rapports à partir des données expérimentales sont respectivement 2,5 et 1,1 et s'écartent donc notablement des valeurs prévues. Mais conformément à nos déductions nous constatons que l'accord est bien meilleur lorsque les coefficients de diffusion D^* propres aux ions libres sont pris en considération ; dans ce cas nous obtenons en effet: $D^*_{Li}/D^*_{Br} = 3,45$ et $D^*_{K}/D^*_{Br} = 1,4$.

Remarquons également que l'hypothèse des déplacements visqueux n'est valable que pour le déplacement d'une sphère suffisamment volumineuse et, à l'échelle atomique, différents facteurs peuvent intervenir pour perturber cette théorie, surtout si l'on admet la présence d'un ordre quasi-cristallin dans le liquide : par exemple, dans le bromure de lithium, nous constatons que les anions Br^- plus volumineux que les ions Li^+ peuvent entrer en contact et former ainsi un quasi-réseau anionique qui rend leur déplacement plus difficile ; au fur et à mesure que la température s'élève, l'influence de ce quasi-réseau doit s'estomper, et la valeur du rapport D^*_{Li}/D^*_{Br} calculée à partir de notre modèle doit diminuer, et tendre vers les valeurs de Stokes ; c'est bien ce que l'on constate d'après les données du tableau XV qui indiquent :

TABLEAU XV

Sel	°C	Proportions et coefficients de diffusion intrinsèques des particules en mouvement dans les sels purs D^* en 10^{-5} cm^2/sec et u^* en 10^{-5} $cm^2/sec/volt$									
		% A^-	D^*_A	u^*_A	% C^+	D^*_C	u^*_C	%(AC)°	D^*_{AC}	%$(AC_2)^+$	$D^*_{AC_2}$
LiBr	550	65	2,91	52,6	59	12,3	223,0	29	2,76	6	2,65
	650	72	3,82	61,5	61	14,3	231,0	17	3,63	11	3,48
	750	72	5,10	74,0	59	17,6	255,0	15	4,84	13	4,64
KBr	750	50	5,97	86,8	35	8,28	120,0	35	5,37	15	4,89

à 550°C $D^*_{Li}/D^*_{Br} = 4,23$

650°C $D^*_{Li}/D^*_{Br} = 3,75$

750°C $D^*_{Li}/D^*_{Br} = 3,45$

La connaissance des grandeurs intrinsèques $\overset{*}{D}$ nous paraît donc nécessaire à la description complète des propriétés de transport en milieux liquides et c'est pourquoi nous nous proposons d'étendre notre modèle au cas où plusieurs cations sont présents dans le bain en nous limitant pour plus de clarté au problème des traceurs.

Cas des traceurs

Soit un sel AT présent à l'état de traces dans un sel AB. D'après nos hypothèses les déplacements du traceur T^+ peuvent s'effectuer sous la forme de particules T^+, $(AT)^\circ$ et $(ATC)^+$. Les grandeurs expérimentales sont reliées aux coefficients de diffusion et aux mobilités propres de ces particules par les équations :

$$D_T = x_1 \overset{*}{D}_T + x_2 \overset{*}{D}_{AT} + x_3 \overset{*}{D}_{ATC}$$

$$u_T = x_1 \overset{*}{u}_T + x_3 \overset{*}{u}_{ATC} \qquad [41]$$

avec $x_1 + x_2 + x_3 = 1$

Le rapport des coefficients de diffusion des groupements et de l'anion sera déterminé en première approximation par les relations :

$$D^*_{AT}/D^*_A = r_A/r_{AT} \quad \text{et} \quad D^*_{ATC}/D^*_A = r_A/r_{ATC} \qquad [42]$$

Comme dans le cas des sels purs, nous devons admettre que

la diffusion de l'ion T^+ est influencée par la présence des lacunes. Le facteur de corrélation f_T relatif au traceur est en général différent de celui des cations du réseau : considérons une lacune voisine du cation T^+ et soient t et c les probabilités respectives de saut des ions T^+ et C^+ (Fig. 28).

Dans une structure cubique à faces centrées cette lacune étant entourée de 11 atomes C, nous pouvons écrire : $11\ c + t = 1$

et en posant $c/t = m$ on obtient pour la probabilité de saut de l'ion T^+ :

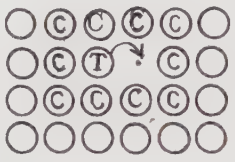


Fig. 28

$$t = \frac{1}{11\ m + 1}$$

Un raisonnement analogue à celui effectué pour les sels purs nous conduit donc pour des probabilités c et t suffisamment voisines à introduire un facteur de corrélation :

$$f_T = 1-2t \quad ,$$

soit

$$f_T = \frac{11\ m - 1}{11\ m + 1}$$

c'est-à-dire que, lorsque l'ion libre T^+ effectue N sauts, seuls $f_T . N$ sauts participent effectivement au phénomène de diffusion.

Nous avons déjà signalé que la mobilité électrique des cations C^+ n'était pas perturbée par la présence des lacunes. Il n'en est plus de même pour le traceur T^+. En effet, dans le cas des mobilités électriques le flux des lacunes, permettant le déplacement uni-directionnel des cations, est le même pour C^+ et T^+ : les vitesses de déplacement de ces deux cations seront

donc directement proportionnelles aux probabilités de saut dans les lacunes ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{u_C}{u_T} = \frac{c}{t} = m \qquad [43]$$

D'autre part, nous avons montré précédemment que le modèle de Stokes pouvait être appliqué à des ions de volume voisin à condition de considérer les grandeurs propres aux déplacements des particules. Dans notre cas cette hypothèse nous conduit donc à écrire en tenant compte des effets de corrélation différents pour T et C :

$$r_T D_T / f_T = r_C D_C / f_C \qquad [44]$$

Les deux équations [43] [44] permettent donc de calculer D_C^* et u_C^* en fonction de u_T^* et D_T^* et en portant ces valeurs dans l'équation de Nernst-Einstein :

$$D_C / u_C = f_C M$$

il vient :

$$D_T / u_T = m \cdot \frac{11\ m-1}{11\ m+1} \cdot \frac{r_c}{r_T} \cdot M \qquad [45]$$

Le calcul des déplacements polyioniques des traceurs peut être effectué à partir des équations [41] [43] [45] . Un programme de calcul a été élaboré sur machine pour résoudre ce système en introduisant 'n' en paramètre, et à ce propos nous signalerons tout d'abord que le domaine de variation de ce paramètre compatible avec la représentation physique de notre modèle est en général assez étroit ce qui permet d'assigner à n des valeurs précises

Les résultats ainsi obtenus pour les cations Na^+, Li^+ ou K^+ présents à l'état de traces dans LiBr ou KBr sont rassemblés dans le tableau XVI.

Les proportions relativement faibles des groupes ATC indiquent que le transport de matière dans ces sels s'effectuent principalement sous forme d'ions libres et de groupes neutres. Conformément aux déductions effectuées à partir des considérations d'énergie électrostatique, les résultats des tableaux XV et XVI montrent que la proportion des associations ioniques augmente toujours dans l'ordre potassium, sodium, lithium quel que soit le milieu ou la température.

D'autre part les données des tableaux XV et XVI rendent compte d'une manière concrète de l'évolution des mobilités électriques expérimentales dans le système LiBr-KBr. En effet d'après notre mécanisme la mobilité expérimentale d'un cation est fortement abaissée par la présence de groupes neutres qui ne migrent pas. Or, à 750°C, par exemple, la proportion des ions libres est respectivement pour le lithium, le sodium et le potassium 59, 82 et 87 % dans LiBr pur et 13, 23 et 35 % dans KBr pur. Ces chiffres indiquent donc que la mobilité expérimentale du lithium doit diminuer beaucoup plus rapidement que celle du potassium lorsque la composition varie de LiBr pur à KBr pur. Cette conclusion confirme donc la règle déjà énoncée dans le cas des nitrates alcalins ; "plus le mélange s'enrichit en sel contenant un cation vomumineux (ou plus exactement donnant avec les anions des interactions faibles) plus la mobilité expérimentale de tous les cations du mélange diminue, cette diminution étant d'autant plus rapide que l'ion est petit". Ces variations différentes de la mobilité suivant les cations rendent compte des inversions des mobilités très souvent observées dans les mélanges de sels fondus.

D'autre part les calculs développés à partir de notre modèle nous ont permis d'atteindre la valeur de m, c'est-à-dire du rapport des probabilités de saut des deux ions C^+ et T^+. En première approximation, ce rapport est relié à la hauteur de la barrière de potentiel W que doivent franchir ces deux ions pour occuper une place vacante c'est-à-dire : $m = \exp.- (W_C - W_T)RT$.

TABLEAU XVI

Sel	Traceur	°C	Proportions et coefficients de diffusion intrinsèques des particules en mouvement D^* en 10^{-5} cm^2/sec et u^* en 10^{-5} $cm^2/sec/volt$						
			% T^+	D^*_T	u^*_T	%(AT)°	D^*_{AT}	%(ATC)$^+$	D^*_{ATC}
LiBr	K	550	71	5,63	143,6	25	2,62	4	2,51
		650	81	7,36	146,7	17	3,43	2	3,28
		750	87	9,11	151,7	13	4,58	0	4,38
	Na	750	82	12,34	193,3	18	4,72	0	4,50
KBr	Li	750	13	14,74	301,2	85	5,67	2	5,12
	Na	750	23	10,22	242,6	77	5,53	0	5,01

TABLEAU XVII

Sel AC	Traceur T	Température °C	m	$(W_C - W_T)$ Kcal/mole
LiBr	Na	750	1,32	-0,57
	K	750	1,70	-1,10
KBr	Li	750	0,40	1,90
	Na	750	0,50	1,42

Les valeurs rassemblées dans le tableau XVII indiquent que la barrière de potentiel est toujours plus grande pour l'ion le plus volumineux $W_K > W_{Na} > W_{Li}$. Un tel ordre est d'ailleurs également vérifié directement par les valeurs expérimentales que nous avons calculées, par exemple, dans le cas du mélange eutectique.

Mais il faut signaler que les énergies d'activation déduites directement de la variation des coefficients de diffusion expérimentaux tiennent compte de l'énergie de formation des lacunes et risquent, d'autre part, d'être perturbées par la présence des déplacements associés dont l'importance varie en fonction de la température ; notre modèle permet de s'affranchir de ces deux facteurs, et donne directement une évaluation des différences des hauteurs des barrières de potentiel.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans le but de contribuer à la connaissance des mécanismes élémentaires des transports ioniques dans les milieux fondus, nous avons entrepris l'étude systématique de la conductibilité et des mobilités et diffusions ioniques dans des mélanges de bromures alcalins à l'état liquide.

Une cellule de conductivité permettant le traitement des mélanges LiBr-KBr à l'abri de toute trace d'air et d'humidité a été mise au point. La résistance du sel est mesurée par un pont d'impédance ; l'emploi d'électrodes à brome réversibles nous a permis d'éliminer les phénomènes parasites de polarisation.

Les mobilités électriques des ions constituant le bain salin ont été déterminées par des mesures de nombres de transport suivant des expériences du type de Hittorf. L'électrolyse s'effectue entre deux compartiments séparés par une paroi poreuse suffisamment fine pour empêcher tout écoulement de sel. Un dispositif de régénération des bromures à partir du métal déposé sur la cathode permet, en supprimant les effets d'électrolyse, d'opérer dans un bain de bromures de composition toujours bien définie.

Les coefficients d'auto-diffusion dans les bromures alcalins fondus ont été déterminés par la méthode du tube capillaire, en utilisant comme indicateur les radioéléments ^{22}Na, ^{42}K, et ^{82}Br et l'isotope stable ^{6}Li.

Les résultats de ces expériences indiquent que la conductibilité molaire augmente lorsque la composition évolue de KBr pur vers LiBr ; cette augmentation est particulièrement importante dans les mélanges riches en bromure de lithium. Nos expériences mettent en évidence des écarts importants par rapport à la linéarité : la conductibilité des mélanges est toujours très inférieure

aux valeurs que laisserait prévoir une extrapolation linéaire des conductibilités des sels purs. Ce comportement est en désaccord avec les déductions effectuées à partir d'un théorème des états correspondants, qui laisse prévoir au contraire que la conductibilité des mélanges devrait être supérieure aux valeurs déduites d'une variation linéaire.

Les mesures de nombre de transport permettent de connaître la participation de chaque espèce ionique à la conductibilité molaire du liquide ; les mobilités ioniques ainsi calculées indiquent que la vitesse de migration des anions est sensiblement constante dans tout l'intervalle de composition ; au contraire, on observe une forte augmentation de la mobilité des cations lorsque le mélange s'enrichit en bromure de lithium. Cet accroissement est d'autant plus important que l'ion est petit, et cet effet provoque des renversements des mobilités ioniques : par exemple dans les sels riches en KBr l'ion K^+ migre plus rapidement que l'ion Li^+ et dans les mélanges riches en LiBr, c'est l'ion Li^+ qui se déplace le plus rapidement ; ces variations confirment l'existence d'une composition critique pour laquelle les mobilités des deux cations sont strictement égales. Suivant la composition ou la température l'ordre des mobilités est donc extrêmement variable et nous obtenons par exemple dans nos expériences les classements ci-après : $u_{Li} > u_{Na} > u_K$, $u_{Na} > u_{Li} > u_K$, $u_{Na} > u_K > u_{Li}$, ou encore $u_K > u_{Na} > u_{Li}$.

Par contre, les mesures de diffusion ne font pas apparaître de telles anomalies. En effet non seulement les isothermes des coefficients de diffusion sont sensiblement parallèles, mais l'ordre des rayons ioniques est respecté ; l'ion le plus volumineux diffuse toujours le plus lentement. En outre, les écarts à la linéarité sont beaucoup moins accentués que dans le cas des mobilités électriques.

Ces différences de comportement des ions en diffusion et

migration sont contraires à la formule de Nernst-Einstein $D/u = kT/e$ qui relie d'une manière simple le coefficient de diffusion et la mobilité électrique.

Cependant une certaine régularité apparaît dans ces écarts ; par exemple les rapports D/u se classent toujours dans l'ordre : $(D/u)_{Li} > (D/u)_{Na} > (D/u)_{K}$. L'étude critique de ces divergences déjà observées avec moins d'intensité dans le cas des nitrates alcalins met en évidence le rôle fondamental des interactions électrostatiques entre les ions ; en particulier plus l'ion est petit, plus il attire fortement les anions voisins. Ce raisonnement nous amène à supposer que les interactions électrostatiques provoquent la formation de groupes d'ions dont les proportions sont d'autant plus grandes que le champ électrique exercé par les ions, est plus intense. Ainsi dans un système de sels AB-AC, le transport de matière peut s'effectuer soit sous forme d'ions libres A^-, B^+, C^+, soit par l'intermédiaire de groupements neutres tels que $(AB)^\circ$, $(AC)^\circ$ ou de groupements chargés tels que $(AC_2)^+$, $(ABC)^+$, $(A_2B)^-$, etc. La mobilité électrique des espèces neutres étant nulle, la mobilité expérimentale d'un ion quelconque est uniquement la résultante des vitesses de migration des espèces chargées ; au contraire toutes les particules, neutres ou chargées, participent à la diffusion, ce qui explique le non-parallélisme observé entre les variations des coefficients de diffusion et les mobilités électriques.

L'examen des écarts à la relation de Nernst-Einstein indique que les déplacements de ces diverses particules s'effectuent suivant un mécanisme lacunaire, ce qui nous a conduit à introduire la notion d'effet de corrélation dans les milieux liquides ioniques pour tenir compte des perturbations provoquées par la présence de ces lacunes.

A partir de ces hypothèses, il a été possible de connaître la nature des groupements ioniques et de calculer leur proportion

dans le bain fondu. Ces résultats permettent de préciser les déductions qualitatives effectuées à partir des considération d'attractions électrostatiques entre ions de signe opposé. La proportion d'association augmente dans l'ordre K, Na, Li et, d'autre part, les ions tels que le lithium qui exercent une forte attraction sur les anions libèrent de leur groupement les autres cations; cet effet rend compte d'une manière simple de l'évolution des propriétés de transport ionique et en particulier de l'inversion des mobilités cationiques.

En outre, l'examen plus détaillé de la migration des ions présents à l'état de trace dans un sel pur nous a permis de proposer un mécanisme de déplacement lié à la présence des lacunes ; nous avons ainsi montré que les mouvements des cations ne sont pas indépendants les uns des autres, les différences des mobilités étant essentiellement dues aux énergies d'activation de saut des ions dans les lacunes.

BIBLIOGRAPHIE

1 - W.J. KROLL - Trans. Electrochem. Soc. , 1945, 87, 551.

2 - J.L. ANDRIEUX - J. Four. Elec. , 1948, 57, 26.
ibid.- Chem. Abs. , 1949, 43, 5313.

3 - V.S. DANIEL-BEK, M.Z. MINTS, V.V. SYSOEVA et M.V. TIKHONOVA - Soveschanie Po Elektrokhimii 4th, Moscow (1956). Soviet Electrochemistry, Vol. 3, p. 173. Consultants bureau (1961).

4 - S.M. SELIS et L.P. McGINNIS - J. Electrochem. Soc. , 1961, 108, 191.

5 - R.E. SHEARER, J.W. MAUSTELLER, T.A. CIARLARIELLO et R.C. WERNER - Proc. Ann. Power Sources Conf. (Fourteenth) 1960, p. 76.

6 - C.F. BAES Jr. - Symp. Thermodyn. , Emphasis on Nucl. Mater. and At. Transport Solids, I.A.E.A. , Vienna, July 22-27, 1965.

7 - F.H. STILLINGER, Jr.-Chapitre I dans "Molten Salt Chemistry", édité par Milton Blander, Interscience Publishers, New-York, 1964.

8 - F. LANTELME et M. CHEMLA - Electrochimica Acta, 1965, 10, 663.

9 - F. BRAUN - Ann. Physik (Pogg), 1875, 154, 161.

10 - L. POINCARÉ - Ann. Chim. (Paris), Ser.6, 1890, 21, 289.
- Compt. Rend. , 1889, 109, 174.

11 - W. BILTZ et W. KLEMM - Z. anorg. Chem. , 1926, 152, 267.

12 - M. HAÏSSINSKY - J. Chim. Phys. , 1949, 46, 298.

13 - H. BLOOM et E. HEYMANN - Proc. Roy. Soc. , 1947, 188A, 392.

14 - J.O'M. BOCKRIS et J.A. KITCHENER - Trans. Farad. Soc. , 1952, 48, N°1, 75.

15 - B. MARKOV et L. SHUMINA - Dokl. Akad. Nauk. SSSR. , 1956 , 110, N°3, 411 ; 1955, 102, N°6, 1163.

16 - I.G. MURGULESCU et S. ZUCA - Studi Si Cerc. Un. Ac. RPR, 1959, 7, 325.

17 - C.A. ANGELL et J.W. TOMLINSON - Disc. Farad. Soc., 1961, 32, 237.

18 - M. BIZOUARD - Thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille, Masson et C^{ie}, Paris, 1961.

19 - J.L. BARTON et H.BLOOM -J. Phys. Chem., 1956, 60, 1413.

20 - E.W. YIM et H.FEINLEIB - J.Electrochem. Soc., 1957, 104, 622.

21 - E.H. CROOK - Ph.D. Thèse, Université de Pennsylvania, 1959.

22 - F.R.DUKE et L.BISSELL - J.Electrochem. Soc., 1964, 111, N°6, 717

23 - J. PÉRIÉ - Thèse , Université de Paris , 1965.

24 - J.O'M.BOCKRIS et N.E. RICHARDS - Proc. Roy. Soc. , 1957, 241, 44.

25 - E.R. Van ARTSDALEN et I.S. YAFFE - J. Phys. Chem. , 1955, 59, 118.

26 - J.O.EDWARDS, C.S. TAYLOR, A.S. RUSSELL et L.F. MARANVILLE - J. Electrochem. Soc. , 1952, 99, 527

27 - B. De NOOYER - Ph.D.Thèse, Université d'Amsterdam, 1965.

28 - Von W. KARL et A. KLEMM - Z. Naturforsch, 1964, 19a, 1619.

29 - I.S.YAFFE et E.R.Van ARTSDALEN - J. Phys. Chem., 1956. 60, 1125.

30 - I.G.MURGULESCU et S. ZUCA - Electrochimica Acta, 1966, 11, N°9, 1383.

31 - F.R. DUKE et R.W.LAITY - J. Phys. Chem. , 1955, 59, 549 .
ibid. - J. Am. Chem. Soc. , 1954, 76, 4046.

32 - S. KARPACHEV et S. PAL'GUEV -Zhur. Fiz. Khim. 1949, 23, 942.

33 - H. BLOOM et D.W. JAMES - J. Phys. Chem. , 1959, 63, 757.

34 - W. FISCHER et A. KLEMM - Z. Naturforsch, 1961, 16a, 563.

35 - H.J. ARNIKAR et M. CHEMLA - "Radioisotopes in Scientific Research" Vol. II, Proc. Ist. UNESCO Int. Conf., Paris, 1957.

36 - M. CHEMLA et H.J. ARNIKAR - Ann. Phys. , 1959, 16, 1291.

37 - M. CHEMLA et A. BONNIN -C.R. Acad. Sciences, 1955, 241 1288.

38 - G. ALBERTI, G. GRASSINI et R. TRUCCO -J. Electroanal. Chem. , 1962, 3, 283.

39 - J.A.A. KETELAAR et E.P. HÖNIG - J. Phys. Chem. 1964, 68, 1596.

40 - S. FORCHERI et A. BERLIN - Rapport EURATOM, 3160e, 1966.

41 - J. PÉRIÉ, M. CHEMLA et M. GIGNOUX - Bull. Soc. Chim. , FRANCE, 1961, 1249.

42 - F. LANTELME et M. CHEMLA -J. Chim. Phys., 1963, 60, 250.

43 - C.T. MOYNIHAN et R.W. LAITY - J. Phys. Chem., 1964, 68, 3312.

44 - E.P. HÖNIG et J.A.A. KETELAAR -Trans. Farad. Soc. , 1966, 62, Pt1, 190.

45 - F. LANTELME - Thèse , Université de Paris, 1965, Rapport C.E.A. - R. 2806.

46 - W. JOST - "Diffusion in Solids, Liquids and Gases", Academic Press Inc. Publishers, New-York, 1952.

47 - L.E. WALLIN - Z. Naturforsch, 1962, 17a, 191, 195.

48 - C.A. ANGELL et J.O'M.BOCKRIS -J.Sci. Instr., 1958, 35,458.

49 - M. CHEMLA - Ann. Phys.,1956, 1, 959.

50 - S. DJORDJEVIC et G.J. HILLS - Trans. Farad. Soc. , 1960, 56, 269.

51 - R. MILLS et P.L. SPEDDING - J. Phys. Chem. 1966, 70,4077.

52 - Ya. I. FRENKEL - Acta Physicochim. URSS, 1935, 3, 633, 913.

53 - S.E. BRESLER - Ibid. , 1939, 10, 491.

54 - W. ALTAR - J. Chem. Phys. , 1937, 5, 577.

55 - R. FURTH - Proc. Cambridge Phil. Soc. , 1941, 37, 252, 276, 281.

56 - H. BLOOM et J.O'M. BOCKRIS - In "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. II, Butterworth Scientific Publications, 1959.

57 - J.O'M.BOCKRIS et G.W. HOOPER - Disc. Farad. Soc. , 1961, 32, 218.

58 - S.B.TRICKLEBANK, L. NANIS et J.O.'M BOCKRIS -J. Phys. Chem., 1964, 68, 58.

59 - N.F. MOTT et R.W GURNEY-"Electronic Processes in Ionic Crystals" , Oxford University Press, 1948.

60 - M.H.COHEN et D. TURNBULL - J. Phys. Chem. , 1958, 29, 1049.
ibid. - J. Chem. Phys. , 1959, 31, 1164.

61 - V.I.DANILOV et S.KRASNITSKII - Dokl. Akad. Nauk. SSSR. , 1955, 101, 661.

62 - E.RHODES et A.R.UBBELHODE - Proc. Roy. Soc., 1959, 251A, 156.

63 - E. AUKRUST, B.BJÖRGE H.FLOOD et T. FØRLAND - Ann. N.Y. Acad. Sciences, 1960, 79, 830.

64 - M. CHEMLA et J. PERIE - Commissariat à l'Energie Atomique, Brevet Français N°1.332.518,

65 - H. BLOOM, J.W. KNAGGS, J.J. MOLLOY et D.WELCH - Trans. Farad. Soc., 1953, 49, N°12, 1458.

66 - Yu. I. ANDRYUSHCHENKO et A.G. BERGMAN - Russian J. of Phys. Chem. , 1965, 39, N°3, 353.

67 - O.P. MEHTA, F. LANTELME et M. CHEMLA - Revue des Hautes Températures et des Réfractaires (Sous presse).

68 - F. LANTELME et M. CHEMLA - Bull. Soc. Chim. , France, 1963. p.2200.

69 - J. PÉRIÉ, F. LANTELME et M.CHEMLA - Discussions on Molten Salt Chemistry, EURATOM, Liège, EUR 2466e, Septembre 1964.

70 - M. BIZOUARD - Ann. Phys. , 1961, p.851.

71 - M. BAKES , S. BRILLANT, J. BRENET, J. DUPUY, J.GUION, Y. NAKAMURA et J. RUCH - J. Chim. Phys. , 1966, 63, N°11-12, 1491.

72 - J.CRANK - Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1956.

73 - A.T. MAcKAY - Proc. Phys. Soc. , 1930, 42, 547.

74 - J.S.ANDERSON et K.SADDINGTON - J. Chem. Soc. , 1949, S.381.

75 - J.H WANG et J.W. KENNEDY - J. Am. Chem. Soc. , 1950, 72, 2080. J.H. WANG - ibid. , 1952, 74, 1182 ; 1951, 73, 510.

76 - R. MILLS - ibid, 1955, 77, 6116.

77 - A.S. DWORKIN, R.B. ESCUE et E.R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. , 1960, 64, 872.

78 - C.A. ANGELL et J.W. TOMLINSON - Disc. Farad. Soc. , 1965, 61, 2312.

79 - R. MILLS et J.W.KENNEDY - J. Am. Chem. Soc. , 1953, 75, 6596.

80 - KRAUS et SPINKS - Can. J. Chem. , 1954, 32, 71.

81 - R. MILLS et ADAMSON - J. Am. Chem. Soc. , 1955, 77, 3454.

82 - S. FORCHERI et V. WAGNER - Z. Naturforsch - (sous presse).

83 - P. DEBYE et E. HÜCKEL - Phys. Z. , 1923, 24, 185.

84 - N.BJERRUM - K. Danske vidensk Selsk, 1926, 7, N°9.

85 - K.LARK-HOROVITZ et E.P. MILLER, Phys. Rev. , 1937, 51, 61.

86 - J.ZARZYCKI - J. Phys. Radium (Suppl. Phys. Appl.), 1957, 18, 65A ; 1958, 19, 13A.

87 - H.A. LEVY, P.A. AGRON, M.A BREDIG et M.D. DANFORD - Ann. N.Y. Acad. Sciences, 1960, 79, 762.

88 - J. BARDEEN et C. HERRING - "Imperfections in Nearly Perfect Crystals" édité par W. Shockley, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1952.

89 - A.B. LIDIARD - "Ionic Conductivity" Handbuch der Physik, édité par S. Flügge, Springer - Verlag, Berlin, 1957, Vol. 20, p.324.

90 - K.CAMPAAN et Y. HAVEN - Trans. Farad. Soc. , 1956, 52, 786 ; ibid.-1958, 54, 1498.

91 - B.B.OWENS et F.R. DUKE - Ames Laboratory, Iowa State College,Unclassified Report USAEC ISC, 992, 1957.

92 - I.G. MURGULESCU et D. TOPOR - Z. Physik. Chem., 1962, 221, 39.

93 - F.C. COLLINS et H. RAFFEL - J. Chem. Phys. , 1955, 23, 1454.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION -	1
1 - Conductibilité électrique des électrolytes fondus	3
2 - Nombres de transport et mobilités ioniques	10
3 - Diffusion dans les sels fondus	18
4 - Structure des sels	23
CHAPITRE I - MESURE DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DANS DES BROMURES ALCALINS FONDUS	29
1 - Appareillage	30
2 - Méthode expérimentale	34
3 - Résultats expérimentaux	39
CHAPITRE II - NOMBRES DE TRANSPORT ET MOBILITES ELECTRIQUES DANS DES BROMURES ALCALINS FONDUS	
1 - Principe	45
2 - Cellule d'électrolyse	46
3 - Préparation des isotopes	48
4 - Conduite de l'expérience	50
5 - Causes d'erreurs	50
6 - Précision des mesures	52
7 - Résultats expérimentaux et conclusion	52

Page

CHAPITRE III - MESURE DES COEFFICIENTS D'AUTO-DIFFUSION DANS DES BROMURES ALCALINS FONDUS 65

1 - Principe de mesure 65

2 - Appareillage 67

3 - Méthode expérimentale 69

4 - Préparation et analyse des échantillons 70

5 - Précision des mesures 71

6 - Résultats expérimentaux et conclusion 75

CHAPITRE IV- ESSAI D'INTERPRETATION DU MECANISME DES TRANSPORTS IONIQUES 81

1 - Association ionique 81

2 - Modèle des déplacements polyioniques 82

3 - Effet de corrélation en diffusion 88

4 - Calcul des associations ioniques 91

5 - Cas des traceurs 93

RÉSUMÉ ET CONCLUSION 99

BIBLIOGRAPHIE 103

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATIONS RÉCENTES DE L'EFFET RAMAN EN CHIMIE MINÉRALE

Vu et approuvé :

Paris, le 30 Juin 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE